

PHYSIQUE

Première Thèse

STRUCTURES ET PROPRIETES MECANIKUES
DE DEUX EUTECTIQUES LAMELLAIRES
A BASE DE NICKEL : Ni-Ni₃Nb et Ni-NiMo

Deuxième Thèse

PROPRIETES MECANIKUES DES CARBURES REFRACTAIRES

Présentées à la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy
pour obtenir le grade de Docteur ès-Sciences Physiques

par

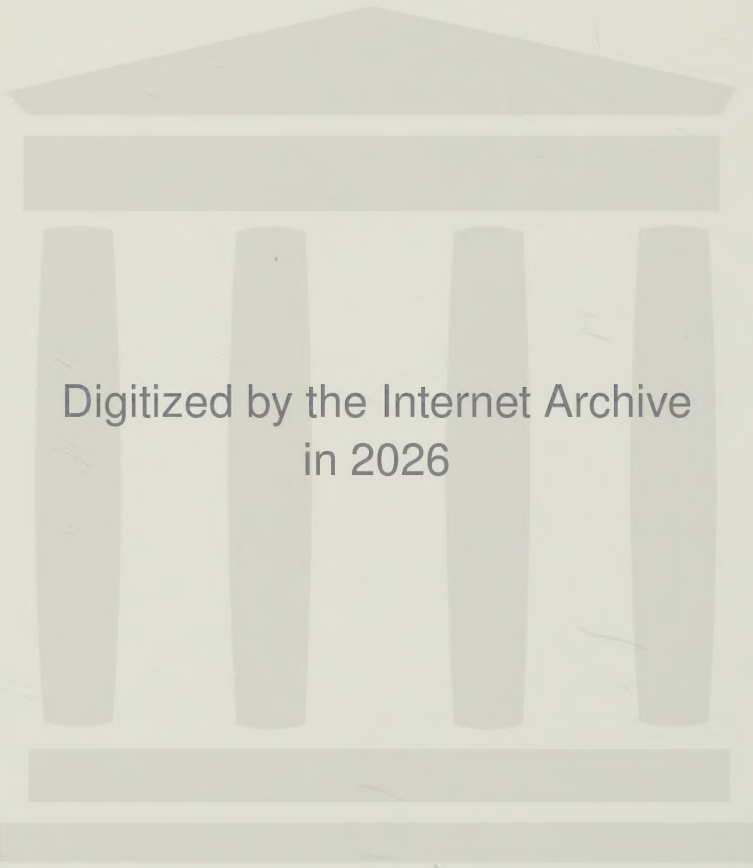
Pierre ANNARUMMA

Ingénieur Civil des Mines

soutenues le 19 Mars 1970, devant la Commission d'Examen

JURY :

Monsieur le Doyen	J. AUBRY,	Président
Messieurs les Professeurs	F. DAVOINE, A. VIGNES,	} Examineurs
Messieurs	R. BRUNETAUD, M. TURPIN,	
		} Invités



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555002_0009

PHYSIQUE

Première Thèse

STRUCTURES ET PROPRIETES MECANQUES
DE DEUX EUTECTIQUES LAMELLAIRES
A BASE DE NICKEL : $\text{Ni-Ni}_3\text{Nb}$ et Ni-NiMo

Deuxième Thèse

PROPRIETES MECANQUES DES CARBURES REFRACTAIRES

Présentées à la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy
pour obtenir le grade de Docteur ès-Sciences Physiques

par

Pierre ANNARUMMA

Ingénieur Civil des Mines

soutenues le 19 Mars 1970, devant la Commission d'Examen

JURY :

Monsieur le Doyen	J. AUBRY,	Président
Messieurs les Professeurs	F. DAVOINE, A. VIGNES,	} Examinateurs
Messieurs	R. BRUNETAUD, M. TURPIN,	
		} Invités



ANNEE SCOLAIRE 1969 - 1970

Doyen : M. AUBRYAssesseur : M. GAYDoyens honoraires : MM. CORNUBERT - ROUBAULT

Professeurs honoraires : MM. RAYBAUD - LAFFITTE - LERAY - JOLY - LAPORTE
EICHBORN - CAPELLE - GODEMENT - DUBREIL - L. SCHWARTZ - DIEUDONNE - DE MAL-
LEMAN - LONGCHAMON - LETORT - DODE - GAUTHIER - GOUDET - OLMER - CORNUBERT
CHAPELLE - GUERIN - WAHL

Maître de Conférences honoraires : MM. LIENHART - PIERRET - M^{le} MATHIEUPROFESSEURS

MM. ROUBAULT	<i>Géologie</i>	GAYET	<i>Physiologie</i>
VEILLET	<i>Biologie animale</i>	HADNI	<i>Physique</i>
BARRIOL	<i>Chimie Théorique</i>	*BASTICK	<i>Chimie</i>
BIZETTE	<i>Physique</i>	DUCHAUFOUR	<i>Pédologie</i>
GUILLIEN	<i>Electronique</i>	GARNIER	<i>Agronomie</i>
LEGRAS	<i>Mécanique Rationnelle</i>	NEEL	<i>Chimie Organique Indust.</i>
BOLFA	<i>Minéralogie</i>	BERNARD	<i>Géologie Appliquée</i>
NICLAUSE	<i>Chimie</i>	*CHAMPIER	<i>Physique</i>
FAIVRE	<i>Physique Appliquée</i>	*GAY	<i>Chimie Biologique</i>
AUBRY	<i>Chimie Minérale</i>	STEPHAN	<i>Zoologie</i>
COPPENS	<i>Radiogéologie</i>	*CONDE	<i>Zoologie</i>
DUVAL	<i>Chimie</i>	*WERNER	<i>Botanique</i>
FRUHLING	<i>Physique</i>	EYMARD	<i>Calcul Différentiel & Intégral</i>
HILLY	<i>Géologie</i>	LEVISALLES	<i>Chimie Organique</i>
LE GOFF	<i>Génie Chimique</i>	FELDEN	<i>Physique</i>
SOHNER	<i>Physique Expérimentale</i>	*GOSSE	<i>Mécanique Physique</i>
CHAPON	<i>Chimie Biologique</i>	DAVOINE	<i>Physique (ENSMIM)</i>
HEROLD	<i>Chimie Minérale Indust.</i>	HORN	<i>Physique (1er Cycle)</i>
SCHWARTZ B.	<i>Exploitation Minière</i>	*ROCCI	<i>Géologie</i>
MALAPRADE	<i>Chimie</i>	DELPUECH	<i>Chimie Physique</i>
*MANGENOT	<i>Botanique</i>		

N *Chimie Biologique*
N *Mécanique Appliquée*
N *Analyse Supérieure*
N *Méthodes Mathématiques de la Physique*
N *Mécanique Rationnelle*

(*) Professeur titulaire à titre personnel

PROFESSEURS SANS CHAIRE

Mme BASTICK	Chimie P.C. Epinal	BALESDENT	Thermodynamique, Chimie Appliquée (ENSIC)
MM. GUDEFIN	Physique	BLAZY	Minéralogie Appliquée (ENSG)
VUILLAUME	Psychophysiologie	JANOT	Physique P.C. Epinal
FRENTZ	Biologie Animale	CACHAN	Entomologie Appliquée (ENSA)
MARI	Chimie (ISIN)	JACQUIN	Pédologie et Chimie agricoles
AUROUZE	Géologie	MAINARD	Physique M.P.
DEVLOT	Physique du Solide	MARTIN	Chimie P.C.
FLECHON	Physique P.C.	PAULMIER	Mécanique Expérimentale
Mlle HUET	Mathématiques C.B.G	PROTAS	Minéralogie
VIGNES	Métallurgie		
JURAIN	Géologie C.B.G		

MAITRE DE CONFERENCES

MM. JOZEFOWICZ	Physico-Chimie	ROQUES	Chimie Minérale
RIVAIL	Chimie Appliquée (U.C.E.S.)	FERRIER	Mathématiques
VILLERMAUX	Génie Chimique	GILORMINI	Mécanique (ISIN)
METCHE	Biochimie appl. (Brasserie)	DEXHEIMER	Botanique
PAIR	Mathématiques Appliquées	CASTRO	Chimie Organique
BAUMANN	Physique 1er Cycle	N.	Mécanique des fluides (ISIN)
DURAND	Physique	N.	Mathématiques
GRANGE	Physique (ISIN)	N.	Mathématiques P.C.
DEPAIX	Probabilités et statist.	N.	Mathématiques C.B.G.
BAVEREZ	Chimie (ENSIC)	N.	Physiologie Animale
CHAMBON	Exploit. Minière (Mines)	N.	Mathématiques M.P.
HUSSON	Physique (ENSEM)	N.	Chimie Organique
WEISSLINGER	Physique	N.	Chimie (ENSIC)
GERL	Physique (ENSEM)	N.	Mathématiques

CHARGES D'ENSEIGNEMENTS

MM. AMARIGLIO - COEURE - DAVRAINVILLE - GIRARDEAU - HILY - MAURIN - NOVERRAZ - OVAERT - ROYER - WEBER -

A mes Parents

A ma Femme

AVANT - PROPOS

-o0o-

Qu'il me soit permis tout d'abord de remercier Monsieur TURPIN, Directeur de Recherches à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris. Il a dirigé mon travail et guidé mes premiers pas dans la recherche avec une autorité et une bienveillance dont je lui suis profondément reconnaissant.

Cette étude a été effectuée dans les laboratoires du Centre des Matériaux de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris. Je n'aurais certainement pu la mener à bien sans l'aide collective, matérielle, intellectuelle et morale que m'a apportée l'ensemble de ses membres.

Il m'est agréable, en particulier, d'adresser mes plus vifs remerciements à Monsieur SINDZINGRE, Directeur du Centre, qui m'a témoigné, par de nombreuses discussions, de l'intérêt constant qu'il a manifesté pour cette étude.

Que Monsieur BRUNETAUD, Directeur du Laboratoire des Matériaux de la S.N.E.C.M.A., qui a bien voulu se joindre au jury de thèse, soit assuré de ma profonde gratitude pour avoir suivi et encouragé ce travail.

Je tiens à remercier Monsieur le Doyen AUBRY qui m'a fait l'honneur d'accepter la présidence du jury et Messieurs les Professeurs DAVOINE et VIGNES qui ont bien voulu examiner mon travail.

G. LESOULT m'a considérablement aidé. Il a émis, tout au long de mes recherches et jusqu'à la rédaction finale, d'innombrables idées, critiques ou suggestions. Je dois beaucoup à sa collaboration. Qu'il trouve ici l'expression de mon amicale reconnaissance.

Je suis redevable à Mademoiselle D. SENICOURT et à F. LECROISEY des expériences de microscopie électronique, à P. COMBRADE des clichés de microscopie à balayage. Sans leur aide, de nombreuses observations décisives n'auraient pas été faites. Je les en remercie très vivement.

Enfin, à tous mes camarades du Groupe SOLIDIFICATION, à Monsieur MASSOL, dont la compétence technique me fut précieuse, j'adresse mes remerciements très sincères.

Ces travaux ont pu être réalisés grâce à l'aide financière de la Direction des Recherches et Moyens d'Essais (D.R.M.E.) et de la Société Nationale d'Etude et de Construction de Moteurs d'aviation (S.N.E.C.M.A.). Je suis heureux de pouvoir les en remercier ici.

0 0

0

TABLE des MATIERES

-oOo-

INTRODUCTION	1
<u>CHAPITRE I</u> : <i>RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE</i>	3
I - Croissance unidirectionnelle et structure des eutectiques lamellaires	3
1. Croissance lamellaire	3
a) Domaine de solidification eutectique	4
b) Influence de la vitesse. Variation de λ avec V	4
c) Influence des impuretés. Structure de colonie	4
2. Structure lamellaire	5
a) Description géométrique. Surstructure. Fautes lamellaires	6
b) Cristallographie. Relations d'orientation. Structure de l'interface	6
II - Propriétés mécaniques	7
1. Les systèmes à base d'aluminium	7
2. Les systèmes à base de Ni et de Co. Alliages eutectiques réfractaires	8
a) Propriétés en traction	8
b) Propriétés en fluage	8
c) Rupture	9
III - Présentation de l'étude	9

CHAPITRE II : *STRUCTURE DES DEUX ALLIAGES Ni-Ni₃Nb et Ni-NiMo* 13

I - Structures de l'alliage Ni-Ni₃Nb 13

1. Ajustement de la composition 13
2. Macrostructures de solidification 13
 - a) Domaine de solidification eutectique 13
 - b) Structure eutectique 16
3. Relations d'orientation. Description cristallographique du système 18
 - a) Relations d'orientation 18
 - α) Etude radiocristallographique par R. X. 18
 - β) Etude par microscopie électronique en transmission 19
 - b) Sous-joints - Formation de la surstructure 22
 - α) Sous-joints 22
 - β) Interprétation 22
 - γ) Conséquences 25Discussion
 - c) Structure de l'interface solide-solide 26
 - α) Observations expérimentales 26
 - β) Essai de constitution d'un modèle d'interface .. 30
4. Etude des microstructures 31
 - a) Structure des lamelles de nickel - Phénomènes de précipitation 31
 - α) Observations 31
 - β) Discussion 34
 - b) Structure des lamelles de Ni₃Nb 34

II - Structures de l'alliage Ni-NiMo 35

1. Ajustement de la composition 35
2. Etude des microstructures 37
 - a) Structure lamellaire régulière 37
 - b) Variations de λ avec v 39

c) Structure lamellaire irrégulière	41
d) Structure de colonie	42
3. Stabilité thermique	43
 <u>CHAPITRE III : PROPRIETES MECANIQUES</u>	45
 I - Traction	45
A. Alliage Ni-Ni ₃ Nb	45
1. Caractérisation	45
a) Résistance - Limite élastique	45
b) Propriétés d'allongement	47
c) Allure des courbes de traction	48
2. Modes de déformation	49
a) Maclage mécanique du nickel	50
b) Déformation des lamelles de Ni ₃ Nb	53
a) Mode de déformation à 800°C - Examen en microscopie électronique	53
b) Aspect micrographique des bandes de déformation de Ni ₃ Nb entre 25°C et 1050°C	56
c) Discussion - Conclusions	59
3. Rupture	61
B. Alliage Ni-NiMo	64
1. Caractérisation	64
2. Rupture	66
 II - Fluage	69
1. Ni-Ni ₃ Nb	69
2. Ni-NiMo	70
3. Conclusion	72

<u>CHAPITRE IV</u> :	<i>CONCLUSIONS ET PROLONGEMENTS POSSIBLES</i>	73
I -	Surstructure et croissance privilégiée des grains des deux systèmes Ni-Ni ₃ Nb et Ni-NiMo	73
II -	Comparaison des caractéristiques des deux alliages	74
1.	Influence de la nature de la phase renforçante	74
2.	Influence des structures de solidification	74
III -	Mécanismes de déformation à chaud de Ni-Ni ₃ Nb - Continuité des déformations à l'interface	75
<u>ANNEXE</u> :	<i>METHODES EXPERIMENTALES</i>	77
I -	Elaboration des alliages	77
II -	Solidification unidirectionnelle	78
1.	Principe	78
2.	Réalisation	78
3.	Caractéristiques - Performances	80
a)	Vitesse de translation	80
b)	Gradient thermique au front de solidification	81
c)	Autres caractéristiques	81
4.	Processus expérimental	82
III -	Méthodes d'observation	82
1.	Métallographie optique	82
2.	Radiocristallographie par R.X.	83
3.	Microscopie électronique par transmission	84
4.	Microscopie électronique à balayage	84
IV -	Essais mécaniques	85
1.	Traction	85
2.	Fluage - Rupture	86
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>		87

INTRODUCTION

-oOo-

Les progrès des industries aéronautiques et aérospatiales dépendent pour une large part de la disponibilité de nouveaux matériaux aux performances élevées. En particulier, ces industries cherchent des matériaux travaillant à très haute température et résistant au fluage. C'est le problème des aubes de turbine des réacteurs par exemple, dont on voudrait augmenter la température d'utilisation, la durée de vie et les propriétés d'élongation. Les alliages actuellement utilisés sont surtout des "superalliages" à base de nickel, qui travaillent à des températures inférieures à 1050°C.

Les performances de ces alliages classiques sont améliorées par différentes techniques - refroidissement des aubes, coulée orientée, solidification d'un monocristal - dont certaines sont exploitées industriellement. Simultanément, on explore différentes voies possibles pour obtenir de nouveaux matériaux aux caractéristiques très supérieures : alliages à métal de base réfractaire (molybdène ou niobium), matériaux à phase dispersée (TD nickel), matériaux composites renforcés par une distribution unidirectionnelle de fibres à hautes caractéristiques.

La solidification orientée d'alliages eutectiques est également une des solutions envisagées pour obtenir des matériaux utilisables à très hautes températures. Par cette technique, on obtient un alliage biphasé dont l'une des phases, considérée comme la matrice, peut être renforcée par une distribution régulière et orientée de l'autre phase. Les recherches dans ce domaine ont commencé en 1958 après que Webb et Forgeng (1) eurent montré que les fibres de chrome obtenues par cristallisation eutectique d'un alliage cuivre-chrome avaient les caractéristiques des trichites. La solidification orientée de systèmes biphasés permet de distribuer et d'aligner régulièrement dans une matrice des particules à très hautes caractéristiques. Si leur proportion volumique est suffisante, on doit obtenir un renforcement.

Depuis quelques années, de nombreuses recherches ont été effectuées sur différents systèmes eutectiques, principalement aux Etats-Unis, afin de préciser les conditions d'obtention et les caractéristiques mécaniques de tels composites. Nous nous proposons ici d'exposer les résultats obtenus sur deux systèmes eutectiques à base de nickel, Ni-Ni₃Nb et Ni-NiMo. Dans chaque cas, nous définirons les conditions expérimentales de solidification qui permettent d'obtenir une structure régulière. Nous étudierons en détail la structure géométrique et cristallographique des alliages, afin d'établir, chaque fois que nous en aurons la possibilité, les relations entre structures et propriétés mécaniques.

CHAPITRE I

RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE

-oOo-

I - CROISSANCE UNIDIRECTIONNELLE ET STRUCTURE DES EUTECTIQUES LAMELLAIRES

La plupart des systèmes eutectiques solidifiés unidirectionnellement ont une structure lamellaire ou fibreuse (2). Les systèmes métalliques ou intermétalliques ont une structure généralement fibreuse quand la fraction volumique est faible (de l'ordre de 10 %) et une structure lamellaire quand la fraction volumique est forte. Certains systèmes développent des morphologies différentes, discontinues, irrégulières, ou régulières complexes.

1. Croissance lamellaire

La structure lamellaire, que nous allons considérer plus en détail, est le résultat d'un contrôle sévère des paramètres expérimentaux. Ceux qui permettent d'agir sur les structures sont :

- la vitesse de solidification, notée V ,
- le gradient thermique dans le liquide au front de solidification, noté G ,
- la composition de l'alliage, notée C_0 ; nous appellerons C_E la composition eutectique,
- la nature et la teneur des impuretés.

Les caractéristiques propres du système qui déterminent son comportement sont essentiellement :

- les caractéristiques chimiques,
- la fraction volumique des phases en présence,
- la nature cristallographique et l'anisotropie cristalline de chacune de ces phases.

a) Domaine de solidification eutectique

On sait depuis longtemps qu'il est possible d'obtenir une structure eutectique dans un petit domaine de composition autour de la composition eutectique (3, 4). Dans le cas d'une solidification mono-phasée, une analyse de la stabilité du front de solidification, à l'aide du concept de surfusion structurale (5) ou du critère de Mullins et Sekerka (6), prévoit le maintien d'un front de solidification plan si le rapport G/V reste supérieur à une valeur critique. Ces raisonnements ont été extrapolés au cas de la solidification eutectique par Mollard et Flemings (7) et par Cléne (8) qui obtiennent ainsi une valeur de G/V au-dessous de laquelle le front ne peut plus rester plan ni la structure eutectique :

$$G/V \geq - \frac{m (C_E - C_O) (K_S + K_L)}{D \cdot 2 K_L} - \frac{L}{2 K_L}$$

où
 D coefficient de diffusion dans le liquide,
 K_S ou K_L conductibilités thermiques du liquide ou du solide,
 L chaleur latente de solidification,
 m pente du liquidus.

En utilisant de très forts gradients et de très faibles vitesses, Mollard et Flemings (7) ont maintenu la structure eutectique du système Pb-Sn jusqu'à des compositions de 12,6 at. % Pb (composition eutectique 26,1 at. % Pb). Si on porte G/V en fonction de C_O , on divise le plan en trois régions : une région de croissance de type eutectique sépare deux régions de solidification avec cristallisation primaire.

b) Influence de la vitesse. Variation de λ avec V

Une augmentation de la vitesse de solidification affine la structure, qu'on définit par l'espacement interlamellaire λ . Expérimentalement, on n'observe pas d'influence de G sur λ (7). A la composition eutectique, et avec des matériaux de très haute pureté, on sait fabriquer des eutectiques à très faibles vitesses ($V = 0,5$ mm/h sur Sn-Cd (9)) et à très fortes vitesses (λ de quelques milliers d'Angströms sur Sn-Pb (10)). Les théories de Tiller (11), reprises de façon plus rigoureuse par Hunt et Jackson (12), prévoient, entre λ et V , une relation de la forme :

$$\lambda^2 V = c \cdot \text{te}$$

En reprenant et en analysant les résultats expérimentaux disponibles dans la littérature, Lesoult a montré que cette loi n'était valable que pour un petit nombre de systèmes (13). Lesoult et Turpin (14) ont renouvelé l'approche théorique du problème. Utilisant la thermodynamique

que des processus irréversibles, qui leur fournit une condition de stationnarité du système, ils aboutissent à une loi différente, qui s'écrit sous forme simplifiée,

$$\lambda^2 V = a (1 + b/\lambda)$$

et qui rend mieux compte des résultats expérimentaux.

c) Influence des impuretés. Structure de colonie

La présence d'impuretés en teneur suffisante détruit la planéité du front de solidification. Le rejet des impuretés au front de solidification provoque une courbure macroscopique de l'interface solide-liquide à l'échelle d'une centaine de microns (2, 15). Les lamelles continuent à croître perpendiculairement à l'interface et se courbent ; l'arrangement parallèle des lamelles est alors détruit. Les raisonnements de surfusion structurale prévoient qualitativement l'apparition de l'instabilité du front de solidification en fonction des paramètres G et V. Un rapport G/V élevé stabilise le front plan et retarde l'apparition des colonies (16, 17, 18).

On dispose donc, par l'intermédiaire des paramètres expérimentaux G et V, de moyens de contrôle des structures à l'échelle macroscopique et à l'échelle microscopique.

2. Structure lamellaire

Un barreau eutectique solidifié unidirectionnellement est composé d'un ensemble de grains allongés dans la direction de croissance. La plupart des systèmes eutectiques lamellaires ainsi solidifiés développe des relations privilégiées d'orientation cristallographique. Le grain eutectique peut être considéré comme une unité cristallographique. C'est aussi une zone de l'échantillon où, en première approximation, les lamelles sont disposées parallèlement les unes aux autres. S'il n'existe pas, à notre connaissance, de définition unanimement admise du grain eutectique, c'est que la liaison entre les deux modes, géométrique et cristallographique, de description du grain, n'a pas encore été faite (19).

Le parallélisme entre lamelles n'est pas parfait dans tout le grain, qui contient une surstructure de défauts. D'autre part, des études récentes (20, 21) ont montré que le développement des orientations cristallographiques privilégiées est un processus plus complexe qu'on ne le supposait auparavant. Nous allons, dans ce chapitre, considérer successivement la structure lamellaire sous son aspect géométrique et sous son aspect cristallographique. Nous laisserons provisoirement de côté la question de savoir ce qui peut aider à faire le lien entre ces deux modes de description. Dans le chapitre deux, nous tenterons d'apporter un élément de réponse, en ce qui concerne le système Ni-Ni₃Nb.

a) Description géométrique. Surstructure. Fautes lamellaires

A l'intérieur d'un grain, il existe une surstructure de défauts accommodant l'apparition ou la disparition de lamelles supplémentaires. Ces fautes lamellaires ont été abondamment décrites du point de vue géométrique par Kraft et son équipe (22, 23, 24). Le développement de la surstructure de défauts est attribué à l'existence de fluctuations locales, fluctuations de vitesse en particulier, au front de solidification. La densité de fautes lamellaires d'un alliage est très variable selon les conditions expérimentales et semble pouvoir être corrélée en particulier avec la teneur en impuretés et la vitesse de solidification. Gruzleski et Winegard rapportent avoir obtenu un grain parfait, c'est-à-dire sans fautes lamellaires, dans le système Sn-Cd (25). Les lamelles sont alors parfaitement parallèles et continues. Elles traversent tout le grain. Il est remarquable que de tels grains parfaits puissent coexister avec des grains adjacents contenant des fautes.

Récemment, les images en microscopie électronique obtenues par Thompson et Lemkey (32) sur des systèmes à base de Ni_3Al , ainsi que les travaux de Davies et Hellawell (20) sur le système $\text{Al}-\text{Al}_2\text{Cu}$, laissent penser que le plan de faute lamellaire est composé par un sous-joint de faible désorientation détruisant la continuité géométrique et cristallographique de la structure, de part et d'autre d'un plan perpendiculaire aux plans des lamelles.

b) Cristallographie. Relations d'orientation. Structure de l'interface

La plupart des systèmes eutectiques métalliques ou inter-métalliques présentent des relations cristallographiques entre les deux phases. Sous leur forme la plus simple, ces relations apparaissent comme des relations de parallélisme entre le plan de l'interface solide-solide et un plan cristallographique bien défini de chacune des phases, ainsi qu'entre les directions de croissance des deux phases. Kraft et son école (27, 28, 29) ont montré sur plusieurs systèmes que les plans d'accrolement étaient les plans denses des deux réseaux pour lesquels le défaut d'accrolement entre atomes était minimum. Ils supposent qu'un accrolement de ce type se développe parce qu'il minimise l'énergie de l'interface solide-solide.

Il apparaît en fait que la relation liant les directions de croissance peut varier avec les conditions expérimentales de croissance comme l'a montré Lesoult sur le système $\text{Al}-\text{AlSb}$ (30). Il arrive même qu'on ne parvienne pas à l'écrire de façon cohérente avec les relations d'accrolement (31). Des études fines au microscope électronique ont permis à Davies et Hellawell (20) de montrer, sur le système $\text{Al}-\text{Al}_2\text{Cu}$, qu'il pouvait exister également de légers écarts à cette orientation privilégiée et que le plan de l'interface pouvait être un plan de forts indices, très désorienté par rapport aux plans parallèles

de bas indices tels qu'ils apparaissent habituellement dans les relations d'orientation.

La structure de l'interface solide-solide a pu être mise en évidence sur deux systèmes, l'un à fibres (Cr-NiAl (26)), l'autre à lamelles (Al-Al₂Cu (20, 33)). Dans le système NiAl-Cr, l'interface entre fibres et matrice est de type cohérent. Le système de dislocations qui la compose a été identifié sans ambiguïté. Dans le système Al-Al₂Cu, Weatherly a d'abord montré le système de dislocations parfaites peuplant l'interface aux extrémités des lamelles (33). Davies et Hellawell (20) ont ensuite observé le système de dislocations à l'interface Al/Al₂Cu mais n'ont pas pu l'identifier complètement.

II - PROPRIETES MECANQUES

Le renforcement d'une matrice par une distribution unidirectionnelle de fibres avait déjà été étudié dans le cas des plastiques renforcés par des fibres de verre. Pour ces composites, le rendement optimal est obtenu quand la matrice est ductile, quand les fibres sont fragiles et distribuées unidirectionnellement, quand la cohésion à l'interface est bonne, enfin quand la fraction volumique de la phase fibreuse n'est pas trop faible. Du fait même de la technique de fabrication des structures eutectiques, la condition de cohésion est satisfaisante.

La fraction volumique de la seconde phase est imposée par le diagramme d'état. C'est ainsi que malgré les très hautes caractéristiques des fibres de Cr de l'alliage eutectique Cu-Cr, la fraction volumique des fibres est trop faible, de l'ordre de 2 %, pour qu'on obtienne un renforcement significatif de la matrice de cuivre (34).

Les deux conditions de ductilité de la matrice et de fragilité des fibres ont orienté a priori le choix des systèmes particuliers à étudier. La grande dureté et la fragilité des composés intermétalliques en faisaient des matériaux privilégiés pour constituer la phase renforcante.

Par analogie avec les matériaux classiques, les alliages eutectiques actuellement réalisés pour leurs propriétés mécaniques sont essentiellement des alliages à base de Al, pour les emplois aux températures moyennes, et à base de Ni ou de Co, pour les emplois à haute température,

1. Les systèmes à base d'aluminium

En raison de leur mise en oeuvre facile, les systèmes à base d'aluminium Al-Al₂Cu et Al-Al₃Ni furent les systèmes les plus étudiés pour tester les possibilités d'applications mécaniques des eutectiques (35, 36, 37). Al-Al₃Ni a une structure fibreuse qui l'apparente aux

composites artificiels. On a pu, sur cet exemple, comparer le comportement d'un eutectique à ce que prévoient les théories développées à propos des composites artificiels (38). La résistance à la rupture et le module de Young du matériau suivent en première approximation la loi des mélanges (35). George et coll. (39) ont étudié expérimentalement l'effet de l'orientation des fibres par rapport à la direction de sollicitation et l'ont comparé avec les modèles théoriques (40, 41). Le système lamellaire $\text{Al}-\text{Al}_2\text{Cu}$ suit également, en première approximation, les mêmes lois (35). Les excellentes propriétés à haute température de ces alliages qui supportent des recuits prolongés et dont les propriétés peuvent être accrues par des traitements thermiques ou des sollicitations mécaniques (36, 42, 43), sans modification préjudiciable de structure, ont encouragé les chercheurs à étudier la possibilité de fabriquer des matériaux pour utilisation à très haute température.

2. Les systèmes à base de nickel et de cobalt - Alliages eutectiques réfractaires

Lorsque nous avons commencé ce travail, seules avaient été testées les caractéristiques mécaniques d'alliages à base d'aluminium. Pendant le déroulement de notre étude, les résultats des recherches effectuées sur d'autres systèmes pour emploi à haute température ont commencé à paraître. Nous rassemblons dans ce paragraphe l'ensemble des essais de caractérisation qui nous sont actuellement connus. Les recherches ont été principalement effectuées sur des alliages à base de Ni ou de Co par analogie avec les superalliages actuellement utilisés dans l'industrie aéronautique (44 à 49). Il faut noter deux tentatives pour remplacer ces matrices traditionnelles par des matrices intermétalliques (Ni_3Al (32)) ou réfractaires ($\text{Ta}-\text{Ta}_2\text{C}$, $\text{Nb}-\text{Nb}_2\text{C}$ (50)).

a) Propriétés en traction

La figure I-1 reproduit tous les résultats actuellement disponibles sur le comportement en traction d'eutectiques pouvant travailler jusqu'à 1200°C . A titre de comparaison, notons que la courbe de $\text{Ni}-\text{NiMo}$ est semblable à celle des alliages moulés à base de nickel du type de l'IN 100 par exemple.

b) Propriétés en fluage

Seul un très petit nombre de systèmes eutectiques a été caractérisé en fluage (44, 47, 48, 32). Le système à fibres $\text{Co}-\text{Cr}-\text{TaC}$ semble être le plus résistant (1000 h environ sous 10,5 hb à 1050°C). Les autres systèmes étudiés sont des systèmes à lamelles. Le système $\text{Ni}_3\text{Al} - \text{Ni}_3\text{Nb}$ peut atteindre des durées de vie de 600 h à 1200°C sous 14 hb. Les résultats sont cependant très dispersés. Les systèmes $\text{Ni}-\text{Ni}_3\text{Ti}$ et $\text{Ni}-\text{Ni}_3\text{Nb}$ ont des résistances médiocres, inférieures à celles des meilleurs alliages commerciaux actuels.

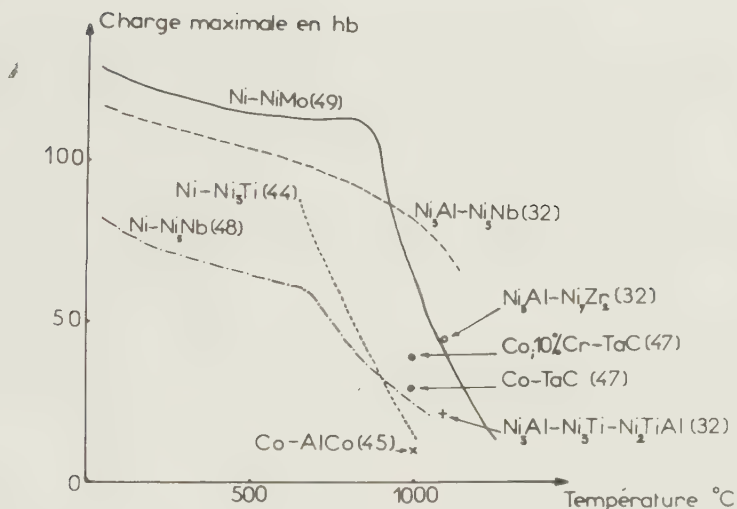


FIG. I-1 : Propriétés en traction d'eutectiques pour emploi à haute température

c) Rupture

Sur tous les alliages étudiés, il semble que la fracture du composite soit initiée par la fracture par clivage de la phase intermétallique. Les propriétés et la structure des interfaces solide-solide assurent une bonne cohésion d'interface. La rupture par décohésion à l'interface est un phénomène rare qui peut être cependant observé occasionnellement au voisinage immédiat de la fracture. La rupture est le plus souvent de type fragile. La plasticité apparente du composite coïncide avec les préruptures de la phase renforçante qui continue à supporter la charge tant que la longueur des fragments reste supérieure à une longueur critique (38).

III - PRESENTATION DE L'ETUDE

Les considérations précédentes ont guidé notre choix des systèmes à étudier. Par analogie avec les matériaux classiques utilisant des matrices à base de Ni ou de Co, nous avons cherché les diagrammes binaires qui possèdent un eutectique entre ce type de matrice et un composé intermétallique. Les systèmes Ni-W et Ni₃B sont à rejeter, le premier parce que la fraction volumique de W est trop faible (6 %), le second

parce que la fraction volumique du composé Ni_3B est trop forte (de l'ordre de 50 %). Par contre, la bonne tenue à haute température de Ni_3Nb (51) et le point de fusion élevé du système Ni-NiMo rendaient attrayants les alliages Ni- Ni_3Nb et Ni-NiMo. Les figures I-2 et I-3 reproduisent les diagrammes d'état de ces deux systèmes d'après Hansen (52).

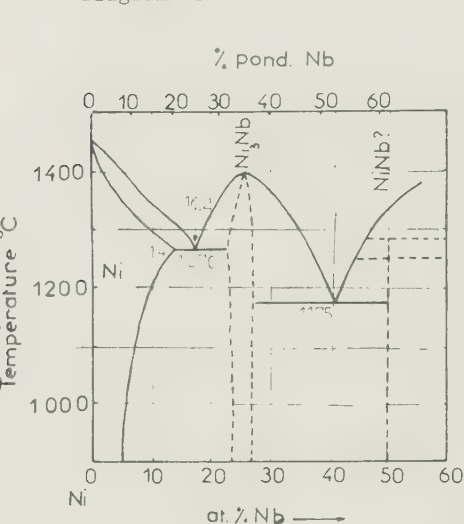


FIG. I-2 : Diagramme d'état Ni - Nb
(d'après Hansen - 52)

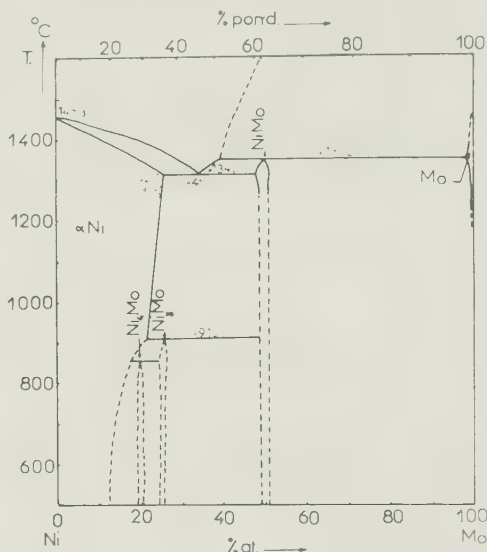


FIG. I-3 : Diagramme d'état Ni - Mo
(d'après Hansen - 52)

Notre premier souci a été de construire et de mettre au point le dispositif expérimental de solidification dirigée. Nous donnons en annexe une description détaillée de l'ensemble des techniques expérimentales utilisées au cours de cette étude.

Nous avons ensuite défini les conditions expérimentales d'obtention de structures régulières, en retrouvant et en utilisant les modèles expérimentaux, semi empiriques ou théoriques, développés à partir de l'étude d'autres systèmes eutectiques.

Dans le cas du système Ni- Ni_3Nb , nous avons pu compléter la description géométrique des microstructures obtenues par une description fine de la structure cristallographique de l'alliage. Nous montrerons le lien qui existe entre l'arrangement géométrique et les orientations cristallographiques des deux phases. Cette étude des conditions de croissance et des microstructures des deux alliages fera l'objet du chapitre deux.

Dans le chapitre trois, nous réunirons les essais de caractérisation mécanique, en traction et en fluage, effectués sur les deux alliages. Nous comparerons les niveaux de résistance obtenus avec ceux des superalliages à base de nickel. Nous établirons, chaque fois que nous en aurons la possibilité, les relations qui peuvent exister entre la structure et les propriétés des alliages. Nous étudierons plus en détail les mécanismes de déformation en traction de Ni-Ni₃Nb qui possède un comportement original par rapport aux autres systèmes actuellement connus. Nous indiquerons enfin ce que les observations des fractures peuvent laisser supposer des mécanismes de rupture de tels composites.

Les résultats obtenus seront revus dans le dernier chapitre. Nous discuterons l'intérêt qu'ils peuvent présenter et les prolongements qu'on pourrait donner à cette étude.

CHAPITRE II

STRUCTURES DES DEUX ALLIAGES Ni-Ni₃Nb ET Ni-NiMo

-oOo-

I - MICROSTRUCTURE DE L'ALLIAGE Ni-Ni₃Nb

1. Ajustement de la composition

Une redétermination récente du diagramme d'état Ni-Nb place la composition eutectique à 16 at. % (23,3 % pond.) de niobium (53). Les barreaux d'alliage élaborés à partir de cette composition et solidifiés à 15 mm/h dans un gradient de 60 deg/cm ont une structure hypereutectique sur toute la longueur. Afin de tenir compte de la perte probable de nickel pendant l'élaboration, nous avons retenu comme composition pratique d'élaboration celle à laquelle nous obtenions des barreaux à structure régulière eutectique après solidification à des vitesses raisonnables (1 cm/h) et sous des gradients thermiques pas trop élevés (30 deg/cm). Les meilleurs résultats ont été obtenus à partir d'une composition initiale de 22,9 % pond. de niobium.

La recherche de la composition d'élaboration adéquate, à partir des observations micrographiques, est compliquée par le fait suivant : nous observons systématiquement trois zones distinctes dans un même barreau. En début de barreau, quelques cristaux primaires de niobium se forment ; en milieu de barreau, la structure est eutectique ; la queue du barreau contient quelques dendrites primaires de nickel. La formation du gradient de concentration responsable de cette évolution de structure de la tête à la queue du barreau est attribuée à l'effet Soret (73). Cet effet peut être amplifié par une ségrégation par densité agissant dans le même sens et d'autant plus marquée que les masses atomiques des deux constituants en présence sont différentes. Ce phénomène a déjà été observé lors de la solidification unidirectionnelle des systèmes Ni-W (54) et Al-U (55).

2. Macrostructure de solidification

a) Domaine de solidification

Nous avons exploré une plage de composition comprise entre 22,5 % et 24 % pond. de niobium. Les résultats sont résumés dans le

tableau II-1. Nous indiquons sur la figure II-1 le type de structure obtenue en fonction des paramètres G/V et C_0 où C_0 est la composition d'élaboration de l'alliage.

Tableau II-1

Structures de solidification et paramètres expérimentaux

Composition % Nb	Gradient deg/cm	Vitesse mm/h	Structure	$10^4 \frac{G}{V} \frac{\text{deg}}{\text{cm}^3/\text{s}}$
24	60	45	hypereutectique	3,7
	60	15	hypereutectique	11,2
	60	6	eutectique	27,8
23,5	30	15	hypereutectique	5,5
	30	6	hypereutectique	13,8
23,2	30	6	eutectique	13,8
23,0	30	17,5	hypereutectique	4,8
	30	10	eutectique	8,3
	30	7,5	eutectique	11,2
	30	6	eutectique	13,8
22,9	30	10	eutectique	8,3
	30	6	eutectique	13,8
22,5	30	6	hypo eutectique	13,8

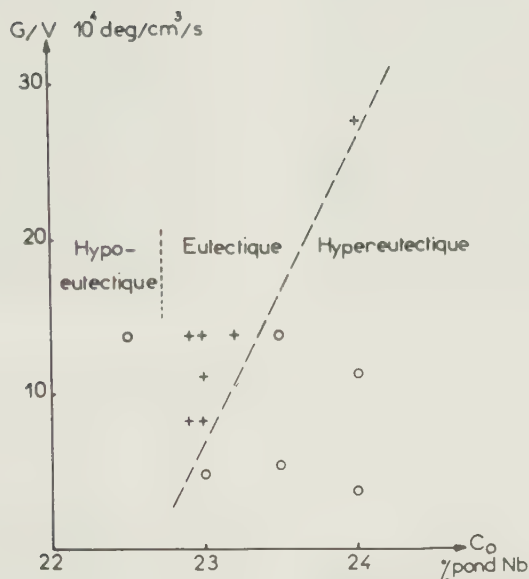


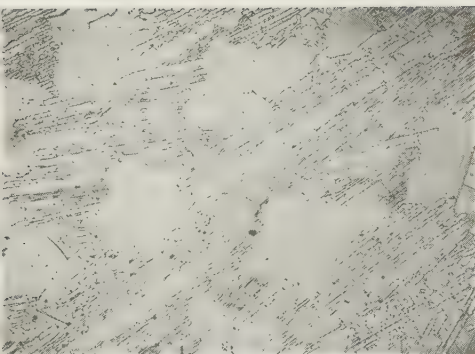
FIG. II-1 : Domaine de solidification eutectique

Conformément aux expériences de Mollard et Flemings (7), l'étendue du domaine de solidification eutectique augmente quand G augmente et que V diminue. Pour des gradients qui ne dépassent jamais 70 deg/cm , toutes les solidifications effectuées à des vitesses supérieures à 10 mm/h conduisent à des structures soit hypo, soit hypereutectiques (figures II-2 et II-3). Nous n'avons par contre jamais observé la formation de colonies.

Remarque : L'utilisation des raisonnements de surfusion structurale permet d'obtenir un ordre de grandeur du coefficient de diffusion D dans le liquide à la température eutectique. La structure reste eutectique tant que

$$G/V \geq - \frac{m}{D} (C_E - C_0) \quad (\text{Ref. 7})$$

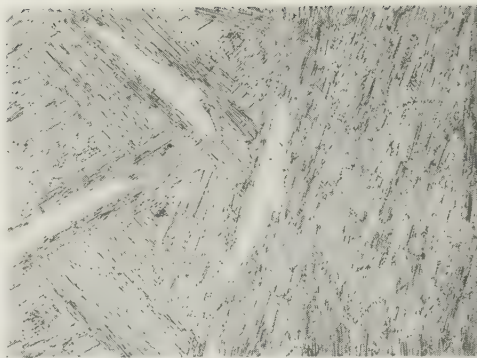
D'après le diagramme d'état, $m = 35,3 \text{ \% at./deg.}$ au point eutectique. Nous n'avons pas analysé la composition des alliages, mais si on suppose que les pertes dues à l'élaboration sont identiques pour tous les alliages, la pente de la droite expérimentale séparant les régions eutectique



(x 32)

FIG. II-2 : Structure hypoeutectique.
Dendrites primaires de Ni. Coupe trans-
versale.

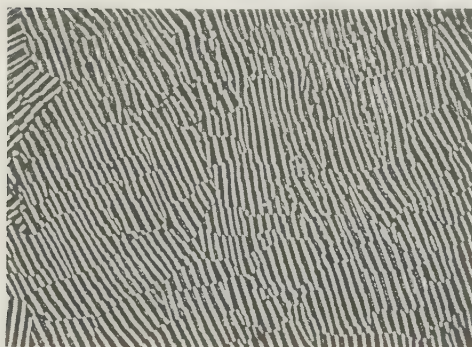
$C_0 = 22,5 \% \text{ Nb}$; $V = 6 \text{ mm/h}$; $G = 30 \text{ deg/cm}$



(x 32)

FIG. II-3 : Structure hypereutectique.
Cristaux primaires de Nb_3Ni_3 . Coupe
transversale.

$C_0 = 23,2 \% \text{ Nb}$; $V = 6 \text{ mm/h}$; $G = 30$



(x 80)

FIG. II-4 : Coupe transversale.
Structure lamellaire régulière $\text{Ni-Ni}_3\text{Nb}$

$V = 6 \text{ mm/h}$; $G = 30 \text{ deg/cm}$

Ni en gris ; Ni_3Nb en blanc)



(x 80)

FIG. II-5 : Coupe longitudinale

et hypereutectique est proportionnelle à $1/D$. On trouve ainsi un ordre de grandeur plausible de D , $D \approx 2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$.

b) Structure eutectique

La structure eutectique régulière de l'alliage Ni-Ni₃Nb est tout-à-fait comparable aux structures lamellaires couramment rencontrées en solidification contrôlée d'eutectiques (figures II-4 et II-5). Cependant la taille de ce qu'il est convenu d'appeler les "grains eutectiques" est de l'ordre de 500 μm de diamètre, petite par comparaison avec celle d'autres systèmes (voir Ni-NiMo par exemple). Il ne semble pas en effet qu'on puisse déceler un accroissement sensible de cette taille au cours de la croissance, alors qu'en règle générale, sur d'autres systèmes, on constate plutôt la disparition des grains désorientés au profit des grains bien orientés.

A l'intérieur d'un grain, on trouve une surstructure de défauts qui a déjà fait l'objet d'importantes descriptions (22 à 25). L'existence de ces défauts est liée à l'apparition, ou la disparition, de lamelles supplémentaires au cours de la croissance. Le grain eutectique est ainsi composé de sous grains qui ont un diamètre de l'ordre de 50 μm . Quand on compare la structure de Ni-Ni₃Nb avec d'autres (voir Ni-NiMo), on est frappé de constater que les désorientations géométriques entre sous grains peuvent être grandes. A cause de ces rotations, la définition géométrique du grain eutectique est délicate. Il est difficile de dire combien de grains contient par exemple la plage représentée sur la figure II-4.

La régularité de l'arrangement lamellaire à l'intérieur d'un grain, (nombre de fautes, valeurs des rotations) varie considérablement d'un barreau à l'autre, même si les conditions de solidification sont restées apparemment les mêmes. Elle décroît quand la solidification progresse. Ruth (56) note le même phénomène sur le système Fe-Fe₃C. Il observe que cette régularité disparaît complètement aux grandes vitesses de solidification. La figure II-6 est un exemple de structure peu régulière obtenue en fin de barreau.

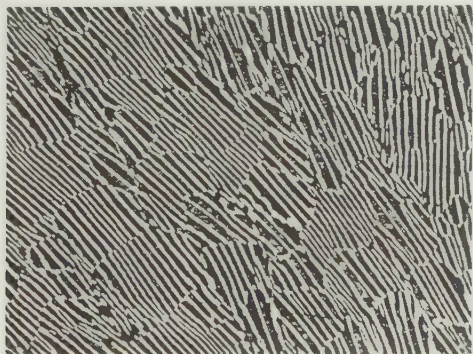


FIG. II-6

Structure eutectique
Ni-Ni₃Nb, obtenue
en fin de barreau, comme
on peut le constater

$V = 6 \text{ cm/s}$; $\theta = 30 \text{ deg/cm}$

(x 80)

3. Relations d'orientation. Description cristallographique du système

Nous allons compléter la description géométrique du système par une description cristallographique. Nous pourrions mieux rendre compte alors de la structure et de ses mécanismes de formation.

a) Relations d'orientation

Dans sa forme stable, Ni_3Nb est orthorhombique ordonné de structure D_{15}^{15} (type $\beta \text{Cu}_3\text{Ti}$) ; ses paramètres sont voisins de $a = 5,11 \text{ \AA}$, $b = 4,25 \text{ \AA}$, $c = 4,55 \text{ \AA}$. L'arrangement atomique peut être représenté par un empilement ABAB de plans (010) à géométrie pseudo-hexagonale. Si le composé n'était pas ordonné, il aurait une structure très voisine de celle d'un hexagonal compact ($c/a = 1,656$). Ni_3Nb existe également sous forme quadratique métastable, de structure D_{22} , de paramètres $a = 3,57 \text{ \AA}$ et $c = 7,39 \text{ \AA}$. L'arrangement atomique peut être représenté par un empilement ABCABC de plan (112) à géométrie pseudo-hexagonale.

Le nickel saturé en Nb a un paramètre voisin de $3,57 \text{ \AA}$ à 1250°C .

α) Etude radiocristallographique par R.X.

La plupart des eutectiques lamellaires possèdent des relations cristallographiques d'orientation. Ces relations sont de deux types : la première définit la nature de l'accrolement entre les phases solides, c'est une relation de parallélisme mutuel entre des plans cristallins de chacune des phases et l'interface solide-solide. Avec les méthodes que nous avons utilisées, nous n'atteindrons par R.X. que la relation de parallélisme entre plans cristallins, et nous ne pourrions rien affirmer quant à la position de l'interface. Nous avons obtenu le résultat suivant :

$$(111) \text{ Ni } // (010) \text{ Ni}_3\text{Nb} \quad (1a)$$

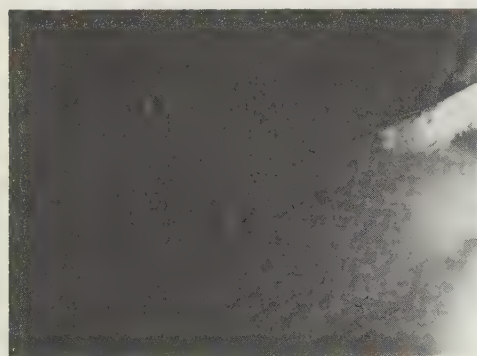
Il est important de se rappeler qu'il s'agit là d'un résultat statistique à l'échelon d'un grain eutectique. C'est, sur plusieurs dizaines de lamelles, une moyenne qui intègre les défauts qu'on peut trouver dans la structure. On ne peut donc pas, par R.X., connaître la précision avec laquelle cette relation est vérifiée pour une interface. A l'échelon du grain, si on prend la position du sommet du pic de réflexion comme valeur moyenne de l'orientation des lamelles dans le grain, celle-ci est déterminée à $\pm 2,5^\circ$ près (pas d'analyse de la spirale). Par microscopie électronique, nous pourrions situer l'interface solide-solide par rapport aux deux plans parallèles et connaître la précision avec laquelle cette relation est vérifiée.

Le deuxième type de relations cristallographiques est relatif aux directions :

Cette relation doit également être interprétée de manière restrictive. Seul l'axe du barreau est repéré géométriquement. On ne peut donc rien affirmer quant à la direction de solidification des deux phases. Optiquement, on constate que les lamelles sont inclinées par rapport à l'axe du barreau, à l'intérieur d'un cône d'environ 5 degrés d'ouverture. Les deux méthodes d'analyse employées ont d'ailleurs une précision de cet ordre de grandeur. A ce stade, la deuxième relation est donc une relation approchée.

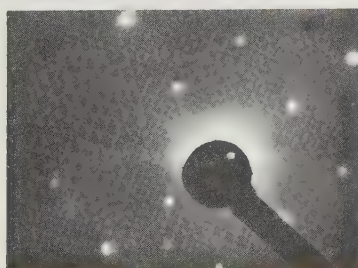
β) Etude par microscopie électronique en transmission

En microscopie électronique en transmission sur lames minces, nous avons vérifié localement et complété les relations d'orientation. L'interface a été placée dans diverses orientations par rapport au faisceau d'électrons pour obtenir les clichés simultanés des zones $\langle 220 \rangle \text{ Ni}$ et $\langle 200 \rangle \text{ Ni}_3\text{Nb}$, $\langle 211 \rangle \text{ Ni}$ et $\langle 002 \rangle \text{ Ni}_3\text{Nb}$, $\langle 111 \rangle \text{ Ni}$ et $\langle 020 \rangle \text{ Ni}_3\text{Nb}$. La figure II-7 est un exemple de détermination des relations d'orientation à partir d'un tel cliché. L'interprétation des clichés de diffraction permet d'affir-

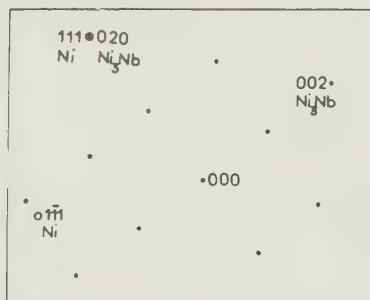


- ← Ni_3Nb
- ← Interface
- ← Sous-joint
- ← Nickel

(a) *Champ clair*



(b) *Cliché de diffraction*



(c) *Interprétation : cliché simultané des zones $[202] \text{ Ni}$ et $[100] \text{ Ni}_3\text{Nb}$*

FIG. II-7 : Relations d'orientation

(L'interface est parallèle au faisceau d'électrons en première approximation)

mer le résultat suivant :

interface // (111) Ni // (010) Ni_3Nb (1b)

direction de croissance // $[\bar{1}\bar{1}0]$ Ni // $[100]$ Ni_3Nb (2b)

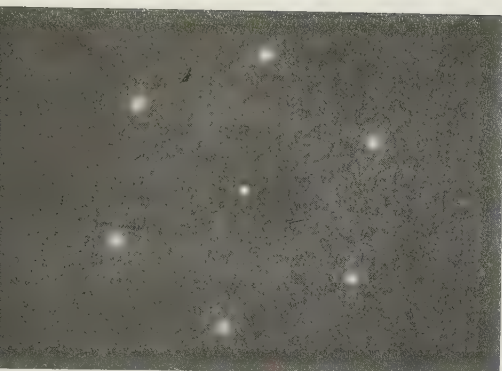
Dans ce système, nous n'avons pas détecté pour ces relations, d'écarts analogues à ceux observés par Davies et Hellawell sur $\text{Al-Al}_2\text{Cu}$ (20). Le cliché simultané des zones $\langle 111 \rangle$ Ni et $\langle 010 \rangle$ Ni_3Nb a été obtenu à partir de lames minces taillées dans une coupe longitudinale. On place ainsi l'interface et les plans d'accrolement en orientation exacte par rapport au faisceau d'électrons. On peut voir sur la figure II-8 que l'accrolement est parfait et qu'on ne détecte pas de désorientation aussi bien pour les directions que pour les plans de la relation. Par contre, si on effectue les clichés au centre des lamelles par exemple, loin de part et d'autre de l'interface, il n'est pas rare de trouver de légères déviations par rapport à l'orientation idéale. Des sous-joints, semblables à celui représenté sur la figure II-7, accompagnent alors ces rotations.

D'autre part, le plan de l'interface est bien parallèle aux plans réticulaires de la relation (1b) : contrairement à ce qu'observent Davies et Hellawell sur $\text{Al-Al}_2\text{Cu}$, nous n'avons jamais remarqué d'écarts entre les plans cristallographiques parallèles des deux phases et le plan réel de l'interface.

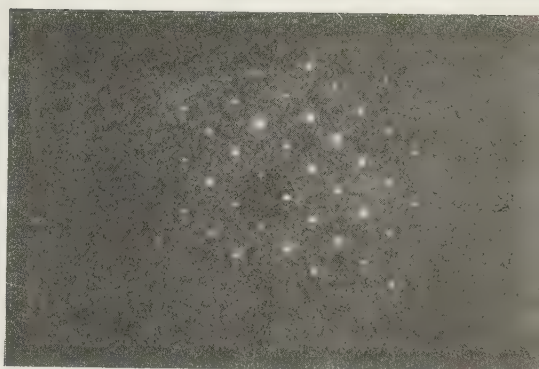
Il apparaît par conséquent que les deux relations (1b) sont exactes à mieux que quelques dizaines de minutes d'angle près : le système $\text{Ni-Ni}_3\text{Nb}$ maintient des relations d'orientation très précises, ce qui ne semble pas être le cas du système $\text{Al-Al}_2\text{Cu}$.

Considérons maintenant la relation (2b) relative aux directions. Le parallélisme entre directions cristallographiques des deux phases est bien établi. Nous avons appelé ces directions "directions de croissance". Il s'agit bien évidemment de directions moyennes. Cependant, des écarts de l'ordre de 5 degrés ont été détectés entre la direction de solidification, définie par l'axe du barreau, et les directions $[\bar{1}10]$ Ni et $[100]$ Ni_3Nb . Des études menées sur le système Al-AlSb (30) ont montré l'importance de telles précautions de vocabulaire. Dans ce cas, en effet, il n'y a pas identité entre direction de solidification, direction moyenne de croissance et directions locales de croissance.

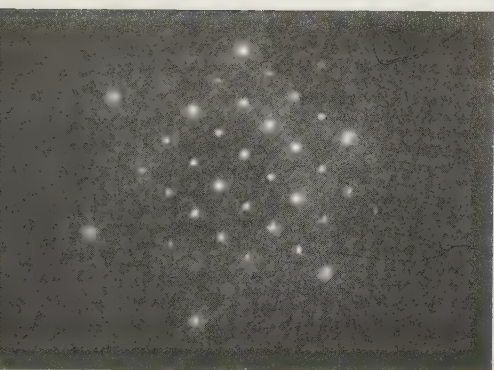
Signalons enfin que les résultats résumés dans les relations (1b) et (2b) sont conformes aux résultats de Quinn et coll. (48). Royer et Gantois ont trouvé que les précipités Ni_3Nb orthorhombiques, dans une matrice NiCr , ont une morphologie en plaquettes et présentent avec la matrice les mêmes orientations privilégiées (57).



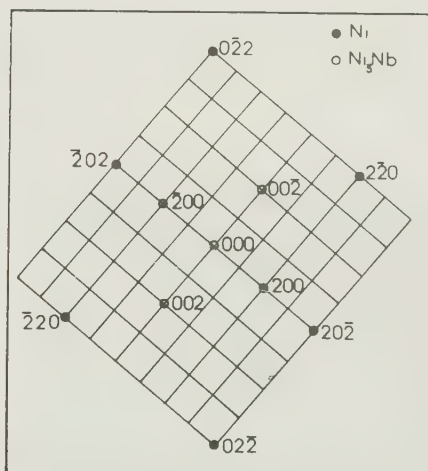
(a) Zone $[111]$ Ni



(b) Zone $[010]$ Ni_3Nb



(c) Cliché simultané
 $[111]$ Ni + $[010]$ Ni_3Nb



(d) Interprétation

FIG. II-8 : Relations d'orientation
Mise en orientation exacte de l'interface

b) Sous-joints - Formation de la surstructure

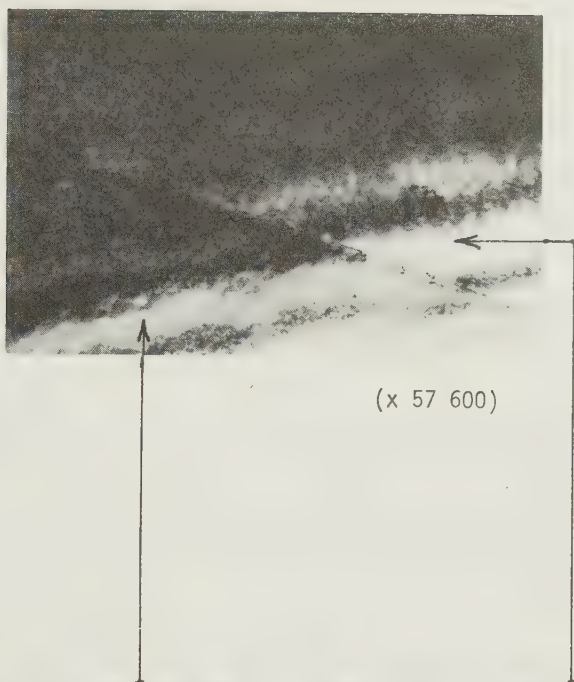
α) Sous-joints

A part le travail de Davies et Hellawell sur l'eutectique lamellaire $\text{Al-Al}_2\text{Cu}$ (20), nous ne connaissons pas d'études fines de la structure cristallographique des lamelles eutectiques. Ils ont mis en évidence en microscopie électronique des sous-joints perpendiculaires aux plans des lamelles. Ces sous-joints composeraient les plans de fautes lamellaires dont nous avons déjà parlé et créeraient des désorientations de quelques dizaines de minutes d'angle. Ces désorientations seraient responsables des écarts à l'orientation privilégiée parfaite telle que nous venons de la décrire. Nos tentatives pour mettre en évidence ce type de sous-joints sur $\text{Ni-Ni}_3\text{Nb}$ se sont soldées par un échec.

Par contre, des sous-joints parallèles aux interfaces et à proximité d'elles sont visibles dans la plupart des lamelles de nickel. Nous les retrouvons sur presque toutes les images de l'interface (figure II-7). Ce type de sous-joints n'a encore jamais été signalé dans la littérature et Davies et Hellawell ne semblent pas en avoir observés sur le système $\text{Al-Al}_2\text{Cu}$. La densité de dislocations qui composent ces sous-joints permet d'estimer à 1 ou 2 degrés la désorientation résultante. En suivant le mouvement des lignes de Kikuchi, on peut mesurer, à moins de 10' près, la désorientation créée par le sous-joint (58). Les clichés de la figure II-9 donnent un exemple d'une telle mesure. En faisant apparaître les lignes de Kikuchi de part et d'autre du sous-joint, on mesure une rotation de 1°40' entre les deux sous-grains, autour de l'axe $[220]$ de la direction de croissance à laquelle le sous-joint est, en première approximation, parallèle.

β) Interprétation

S'il est acquis que le développement d'une surstructure de défauts est dû à des fluctuations locales au front de solidification, de vitesse de solidification par exemple, l'effet de ces fluctuations sur les relations d'orientation n'est pas clair. Il faut supposer en effet, si rien d'autre ne se produit, que l'apparition d'une lamelle supplémentaire, par branchement par exemple, ou l'épaississement d'une lamelle, détruira localement la perfection de l'orientation privilégiée des cristaux. De plus, il est clair, et il a été démontré (23) que les lignes de défauts se déplacent et interagissent constamment durant la croissance. On ne voit pas bien, par conséquent, par quel processus la structure cristallographique pourrait accommoder de telles perturbations, ni à quel niveau s'établira le compromis entre le maintien des relations d'orientation et l'accommodation des fluctuations qui conduisent à des modifications locales de structure.



(x 57 600)

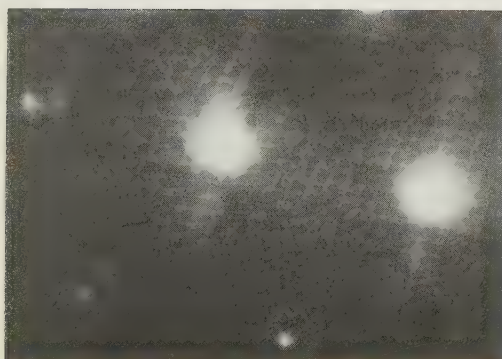


FIG. II-9 : *Exemple de sous-joint*
Désorientation mesurée : 1°40'

Nous avons déjà signalé que Davies et Hellawell avaient repéré des écarts très importants entre la position réelle de l'interface et les plans parallèles de bas indices des deux phases du système $\text{Al-Al}_2\text{Cu}$. Sur ce système, et probablement sur d'autres systèmes métal-métal, il apparaît donc que les accommodations de structure, c'est-à-dire d'espacement interlamellaire, peuvent se faire au détriment des relations d'orientation. Le fait que, dans le système $\text{Ni-Ni}_3\text{Nb}$, nous ayons trouvé un accollement parfait, ne permet pas un tel mécanisme d'accommodation. Par contre, l'existence de sous-joints parallèles à l'interface explique comment les relations d'orientation sont respectées. En effet, la désorientation cristallographique qui résulte de la modification géométrique locale, est absorbée par le sous-joint et non par l'interface qui garde ainsi sa définition précise. Lorsqu'un sous-joint croît dans une lamelle de nickel parallèlement à l'interface, il permet à la lamelle de s'épaissir ou de se brancher, donc d'accommoder des fluctuations.

En même temps, il perpétue au cours de la croissance le nouvel arrangement géométrique né d'une fluctuation à un instant donné. Un sous-joint correspondant à une rotation autour d'un axe transversal entraîne l'inclinaison du plan des lamelles par rapport à l'axe de solidification. Une rotation autour d'un axe longitudinal crée un défaut de parallélisme entre les deux lamelles de Ni_3Nb séparées par la lamelle de nickel qui contient le sous-joint.

On explique ainsi les défauts de parallélisme constatés à l'intérieur du grain eutectique. On comprend également, que la définition géométrique du grain eutectique ne soit pas simple, comme l'ont souligné Kraft (19), Racek (59), Gruzleski (25), puisqu'une série de rotations à l'intérieur d'un grain suffit soit à annuler la désorientation qui existait avec le grain adjacent - il y a alors passage continu d'un grain à un autre - soit au contraire à créer un nouveau joint de grande désorientation qui détruit l'unité du grain. Nous voyons donc dans l'existence des sous-joints une explication possible à la création des "joints induits au cours de la croissance" ("Growth induced boundaries") observés par Gruzleski et Winegard sur le système Sn-Cd (25).

Cette interprétation n'est qu'à demi satisfaisante. Nous ne savons pas en effet ce qui limite transversalement le sous-joint. On peut émettre deux hypothèses. Ou bien il existe des sous-joints perpendiculaires aux lamelles, analogues à ceux déjà observés sur $\text{Al-Al}_2\text{Cu}$, et l'on définit ainsi complètement la cellule de la surstructure, ou bien les sous-joints sont en interaction constante avec les interfaces solide-solide et se confondent avec elles quand deux lamelles peuvent croître parallèlement sans avoir à accommoder de fluctuations. Nous n'avons pour l'instant aucune confirmation expérimentale à l'appui de l'une ou l'autre hypothèse. Statistiquement en effet, les chances sont faibles d'observer sur lames minces des sous-joints perpendiculaires aux lamelles, correspondant aux fautes lamellaires. Ces défauts, si l'on se fie à l'apparence géométrique de la structure, sont dispersés dans la

structure et peu nombreux. Il faudrait donc multiplier les observations expérimentales avant d'affirmer qu'ils n'existent pas.

γ) Conséquences - Discussion

En général, les premiers cristaux eutectiques formés par solidification unidirectionnelle sont petits, désorientés et contiennent de nombreux défauts. La croissance de ces défauts, parallèlement à la direction de solidification, perpétue à travers la structure les désorientations géométriques initiales. Pour des systèmes de comportement analogue à celui de $\text{Ni-Ni}_3\text{Nb}$, la disparition de ces défauts au cours de la croissance ne peut être que très lente. L'obtention de grains parfaits, c'est-à-dire sans fautes lamellaires, ou de monocristaux eutectiques, est dans ce cas un processus peu probable. En effet, si l'interprétation que nous donnons de la constitution de la surstructure est justifiée, il en découle les conséquences suivantes :

- si un grain est parfait, il ne peut l'être que depuis le début. Sa croissance n'a pu avoir lieu qu'à partir d'un germe parfait et bien orienté.

- On devrait pouvoir déceler la naissance progressive de légères désorientations dans le grain, pouvant conduire après plusieurs centimètres de solidification, à la création d'un joint induit au cours de la croissance.

- Compte tenu de ces remarques, la fabrication directe d'un monocristal eutectique d'une certaine taille ne pourra se faire à notre avis que sur des systèmes particuliers dont la réaction aux fluctuations soit différente de celle de $\text{Ni-Ni}_3\text{Nb}$.

Deux observations très récentes, qui demandent à être reprises et systématisées permettent d'apporter les premiers éléments pour infirmer ou confirmer cette interprétation : Gruzleski et Winegard rapportent avoir obtenu sur le système Sn-Cd un grain parfait, i.e. sans fautes lamellaires (25). Il est remarquable que ce grain coexiste avec des grains adjacents contenant des fautes et qu'il soit parfait depuis le départ de la solidification. D'un autre côté, Jesse (60) a obtenu un petit monocristal eutectique Cd-Zn , à partir des zones eutectiques interdendritiques d'un alliage proeutectique dont il a fait varier continuellement la composition jusqu'à la composition eutectique. Le monocristal contient des défauts de parallélisme entre lamelles. L'expérience qui consisterait à utiliser le petit cristal comme nouveau germe pour essayer d'obtenir un monocristal de grande longueur n'a pas encore été faite.

c) Structure de l'interface solide-solide

α) Observations expérimentales

La figure II-10 reproduit la configuration atomique des plans (111) Ni et (010) Ni₃Nb. On remarque d'abord qu'il s'agit de deux plans aux configurations géométriques semblables, et que l'accrolement a lieu suivant un plan dense de chaque réseau.

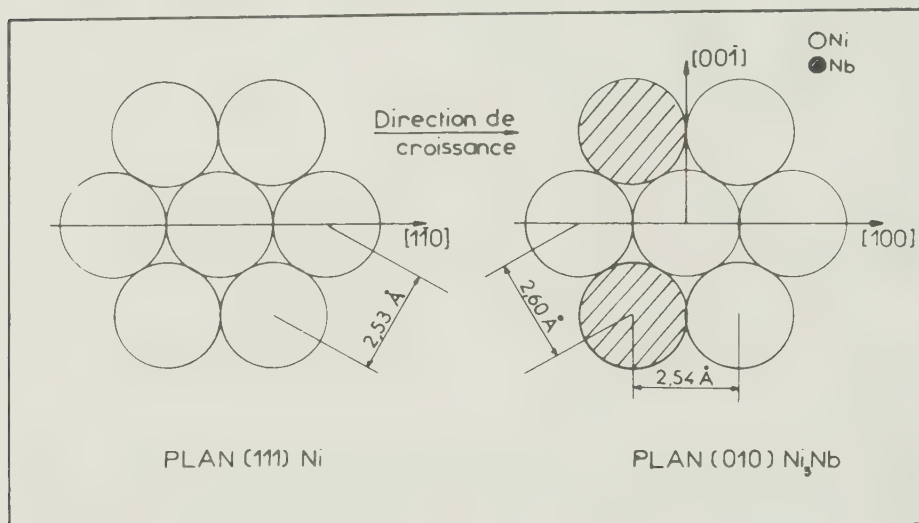


FIG. II-10 : Configuration atomique des plans d'accrolement

Dans ces plans, les directions de croissance sont les directions de densité maximum.

Le paramètre

$$\eta = \frac{d_{\text{Ni}_3\text{Nb}} - d_{\text{Ni}}}{d_{\text{Ni}}}$$

rend compte de la cohérence des deux réseaux cristallins accolés suivant les plans (111) Ni et (010) Ni₃Nb. Les calculs de η sont rassemblés dans le tableau II-2 en fonction des données disponibles dans la littérature sur les paramètres de Ni₃Nb. Le paramètre du nickel est pris égal à 3,57 Å.

Tableau II-2

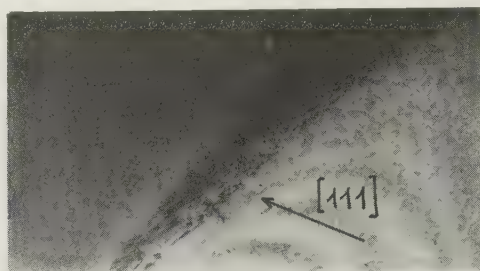
Calcul de η

Paramètres de Ni_3Nb	η_1 suivant $[1\bar{1}0]$	η_2 suivant $[11\bar{2}]$	Références
$a = 5,090$ $b = 4,234$ $c = 4,524$	0,63 %	2,38 %	61
$a = 5,12$ $b = 4,24$ $c = 4,53$	1,22 %	2,52 %	62
$a = 5,106$ $b = 4,251$ $c = 4,556$	0,95 %	4,03 %	63
$a = 5,07$ (6) $b = 4,23$ (0) $c = 4,57$ (3)	0,35 %	4,35 %	53

Le défaut de cohérence est compris entre 0,4 % et 1,2 % suivant la direction de croissance, entre 2,4 % et 4,4 % suivant la direction perpendiculaire. Royer et Gantois (57) ont mesuré, à l'aide de figures de Moiré, un défaut de cohérence de 1 % suivant $[110]$ Ni, entre les plans d'accrolement des précipités orthorhombiques Ni_3Nb et la matrice CFC Ni-Cr de paramètre 3,57 Å. Le défaut d'accrolement est donc faible, conformément aux hypothèses de Kraft (28) qui suppose que l'énergie interfaciale solide-solide est alors minimisée pour cette orientation des cristaux. L'interface solide-solide est ainsi du type semi cohérent ; le défaut de cohérence entre les atomes de chaque plan est suffisamment faible pour pouvoir être corrigé par un réseau de dislocations situées dans le plan (111) Ni de l'interface.

Pour observer l'interface, les lames minces destinées à l'observation par transmission au microscope électronique ont été réalisées à partir de coupes longitudinales du barreau. L'interface est couchée par

rapport à la surface pour faciliter son observation. Le réseau de dislocations couvrant l'interface apparaît le plus souvent constitué de noeuds ouverts ou fermés de dislocations dissociées (figure II-11).



(x 25 600)

FIG. II-11 : *Dislocations d'interface*

Dans cette orientation, les 3 systèmes de dislocations dissociées sont visibles.

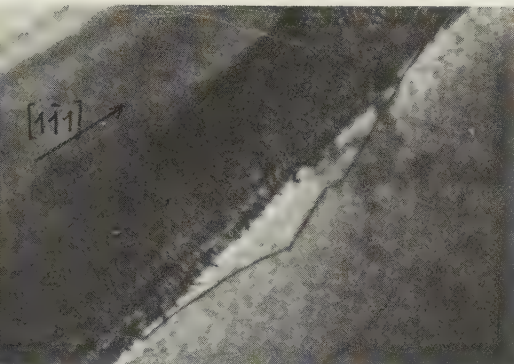
Afin de vérifier qu'il s'agissait bien de dislocations dissociées, nous avons sélectionné les réflexions $\vec{g} = [1\bar{1}1]$, $\vec{g} = [\bar{1}11]$, $\vec{g} = [002]$, d'une zone $\langle 110 \rangle$ (figures II-12).

L'application du critère de visibilité est délicate, la différence de contraste entre les images est faible et ne permet pas d'identifier sans ambiguïté les vecteurs de Burgers. Si on suppose les dislocations effectivement situées dans le plan (111) de l'interface, on peut affecter aux trois systèmes de dislocations dissociées des vecteurs de Burgers

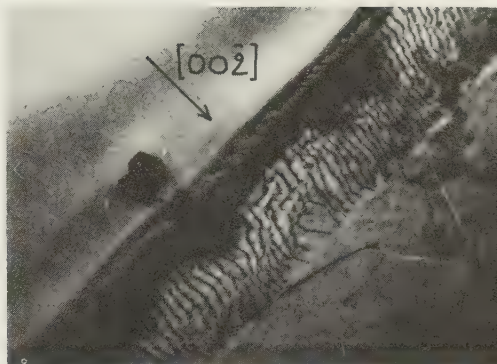
$$\pm \frac{a}{6} [11\bar{2}] \quad , \quad \pm \frac{a}{6} [\bar{2}11] \quad , \quad \pm \frac{a}{6} [1\bar{2}1]$$

Il n'y a pas de contradiction entre cette hypothèse et les observations de la figure II-12.

Afin de confirmer ce résultat, d'autres orientations ont été réalisées, en utilisant des réflexions de type $\vec{g} = [\bar{1}\bar{1}0]$, $\vec{g} = [0\bar{1}\bar{1}]$, $\vec{g} = [011]$. Il est apparu que des phénomènes annexes pouvaient perturber l'observation, ce qui ne nous a pas permis d'indexer les vecteurs de Burgers de façon définitive. Les figures II-13 montrent que les dislocations ont tendance à quitter l'interface dans la lame mince. C'est par ce phénomène que nous expliquons qu'on rencontre parfois des interfaces constituées d'un seul système de dislocations parfaites (figure II-14). Dans la partie mince d'une lame en biseau, les disloca-



(x 57600)



(x 57600)

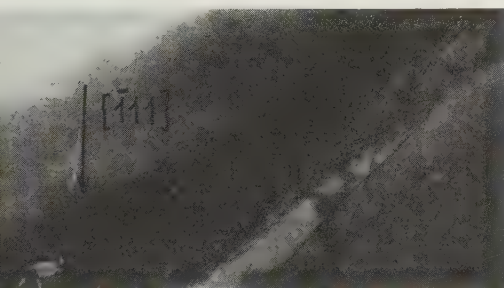
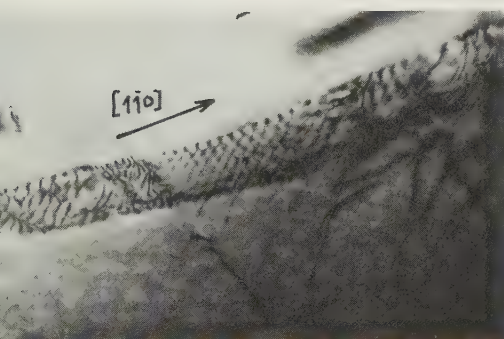


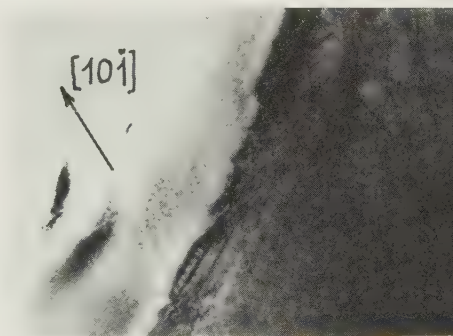
FIG. II-12 : *Dislocations dissociées d'interface*

(L'axe de zone est parallèle à $[110]$)

(x 57600)



(x 57600)



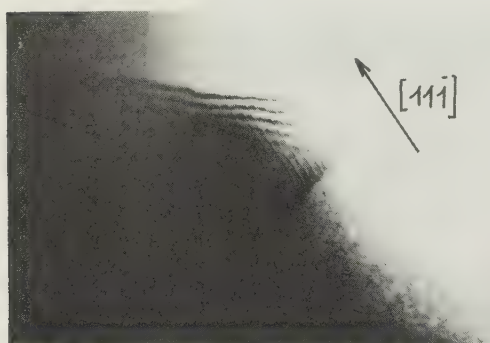
(x 57600)

FIG. II-13 : *Dislocations d'interface*

Noter que les dislocations ont tendance à quitter l'interface vers le nickel

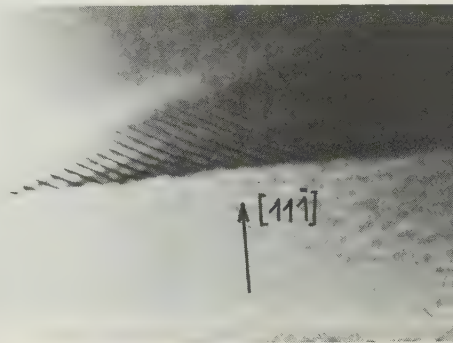
tions sont parfaites et disposées suivant un seul système (figure II-15). On détecte dans la partie épaisse quelques dislocations dissociées. Il est vraisemblable que les dislocations se recombinent dans les parties minces lorsqu'un système a pu s'échapper plus ou moins complètement de l'interface. Ajoutons enfin que des phénomènes de précipitation spontanée à l'interface viennent souvent considérablement gêner les observations.

Compte tenu de ces remarques, l'hypothèse la plus raisonnable nous semble être celle d'un réseau de dislocations dissociées de vecteurs de Burgers $\frac{a}{6} [11\bar{2}]$, $\frac{a}{6} [\bar{1}21]$, $\frac{a}{6} [\bar{2}11]$.



(x 57600)

FIG. II-14 : Dislocations d'interface parfaites



(x 57600)

FIG. II-15 : Dislocations d'une lame en biseau

Les dislocations sont parfaites dans la partie mince, dissociées dans la partie épaisse.

β) Essai de construction d'un modèle d'interface

Pour absorber le défaut de cohérence à l'interface dans la direction de croissance, des dislocations de vecteurs $\underline{AB} = \frac{a}{2} [\bar{1}\bar{1}0]$ sont suffisantes. Un noeud $\underline{AC} + \underline{BC}$ de dislocations $\frac{a}{2} [10\bar{1}]$ et $\frac{a}{2} [0\bar{1}1]$ est capable d'accommoder le reste du défaut dans la direction $[\bar{1}1\bar{2}]$. Etant donné les valeurs calculées de η , les composantes coins de ces dislocations devront accommoder un défaut compris entre 2 % et 4 % dans la direction $[\bar{1}1\bar{2}]$ et un défaut de l'ordre de 1 % dans la direction $[0\bar{1}1]$. Il devrait donc y avoir 2 à 4 fois moins de dislocations dans la direction de croissance que dans les deux autres directions $[\bar{1}10]$. Cependant, l'interaction des vecteurs de Burgers $\underline{AC}$ et $\underline{BC}$ implique la création d'une dislocation de vecteur $\underline{AB}$. On construit ainsi un réseau hexagonal

classique en nid d'abeilles. Compte tenu d'une dissociation possible, la configuration définitive est alors constituée de noeuds ouverts ou fermés de dislocations dissociées.

Si on suppose que les dislocations sont coins, la distance entre deux dislocations du même système est comprise entre 250 et 400 Å. En fait, les dislocations sont mixtes. Le rôle de la composante vis n'est pas clair puisqu'elle n'a pas d'effet dans le processus d'accommodation du défaut de cohérence. Weatherly et Nicholson (64) font la même remarque dans une étude sur les structures de dislocations d'interface de précipitation semi cohérente.

La distance effective mesurée sur les photographies est de 450 Å, ce qui est un ordre de grandeur compatible avec les prévisions.

4. Etude des microstructures

a) Structure des lamelles de nickel - phénomènes de précipitation

α) Observations

Le diagramme d'état (53) indique que la solubilité du niobium dans le nickel décroît très rapidement avec la température. L'alliage subit après solidification un recuit naturel dans le gradient de température du four. Quand la vitesse de solidification est de 6 mm/h, on peut estimer à une dizaine d'heures le séjour de l'alliage au-dessus de 1000°C. Entre 1285°C (point de fusion) et 1000°C, la solubilité du niobium décroît de 12,7 at. % à 4,2 at. %. L'effet de ce séjour dans le gradient de température du four peut se traduire par un épaississement des lamelles de Ni_3Nb , dû à une diffusion vers l'interface solide-solide du niobium en sursaturation, et par une précipitation à l'intérieur des lamelles de nickel.

Des mesures faites sur des coupes transversales conduisent à des valeurs de la fraction volumique de l'ordre de 30 %. Ces mesures sont faites sur des plages régulières, elles ne tiennent pas compte des irrégularités de structure. Le diagramme d'état prévoit une fraction volumique de 24 % à la température eutectique et de 65 % à la température ambiante. A 1000°C, la fraction volumique de Ni_3Nb atteint déjà 50 %. Il ne semble donc pas que l'épaississement des lamelles de Ni_3Nb soit le processus majeur de disparition de la sursaturation du Nb dans Ni au-dessous de la température eutectique.

En microscopie optique, le bain d'attaque chimique B (voir annexe, méthodes expérimentales III), révèle des précipités de Ni_3Nb répartis dans les lamelles de nickel. Ces précipités ont une morphologie en fines plaquettes d'épaisseur inférieure à 1 µm. Ils sont distribués

suivant 4 directions : leurs traces sur le plan de coupe transversale font entre elles les angles que font les traces des plans (111) Ni sur le plan (110) Ni perpendiculaire à la direction de croissance. Les précipités sont donc orientés dans le nickel suivant les orientations de l'eutectique lui-même, c'est-à-dire :

(111) Ni // interface.

Dans les plages eutectiques régulières, les précipités sont orientés pour la plupart suivant le plan (111) des lamelles. Il est plus rare de rencontrer des plaquettes orientées suivant les autres plans (111) de la matrice. Par contre, dans les larges plages de nickel dépourvues de lamelles de Ni_3Nb , qui apparaissent quand la structure est peu régulière, on trouve des précipités orientés suivant les 4 plans (111) possibles (figure II-16). On peut dissoudre la matrice de nickel et dégager les précipités. Les photographies des figures II-17 et II-18, obtenues au microscope à balayage, illustrent la forme et l'orientation de ces plaquettes.



FIG. II-16 : *Précipités en plaquettes*

Le plan de coupe est parallèle à [110] en première approximation.

Lumière polarisée - Attaque B

(x 512)

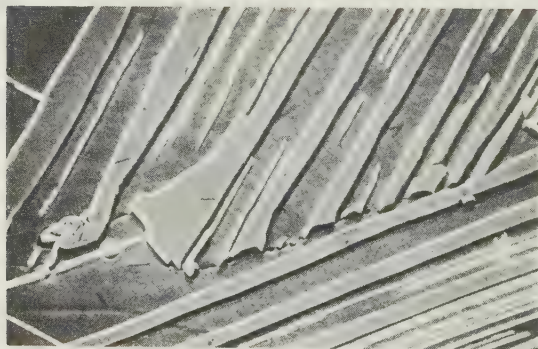


FIG. II-17 : *Mise en évidence des précipités de Ni_3Nb*

Noter qu'ils sont, pour la plupart parallèles aux plans des lamelles.

Microscope à balayage

(x 360)

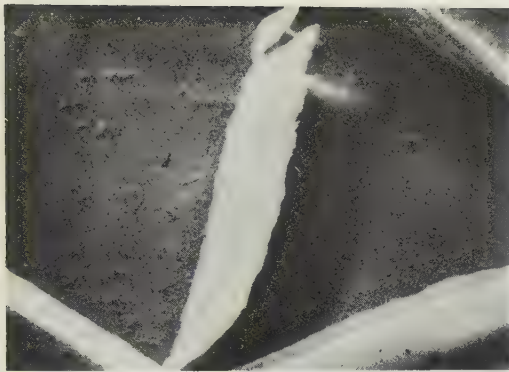


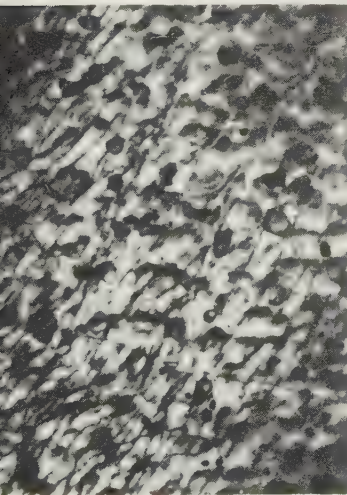
FIG. II-18 : Fine plaquette de précipité, dégagée de la matrice de nickel

On aperçoit en haut à droite le bord d'une lamelle de Ni_3Nb .

Microscope à balayage

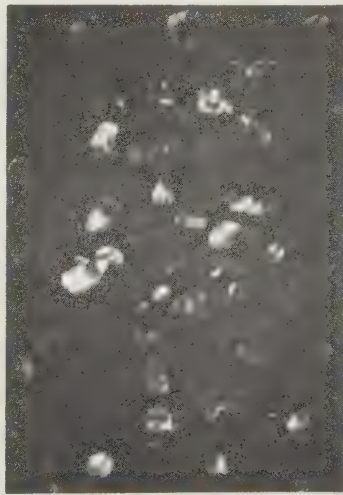
(x 7000)

Un deuxième type de précipitation a été mis en évidence sur lames minces en microscopie électronique par l'intermédiaire du champ clair et du champ sombre (figure II-19). La présence d'anneaux ponctués sur les clichés de diffraction permet d'identifier Ni_3Nb de structure orthorhombique. Le renforcement des taches correspondant à l'orientation de l'eutectique suggère qu'une grande partie des précipités soit orientée de manière préférentielle suivant les mêmes relations que l'eutectique lui-même, de façon analogue aux précipités en plaquettes. La taille et la morphologie de ces précipités fins sont très variables.



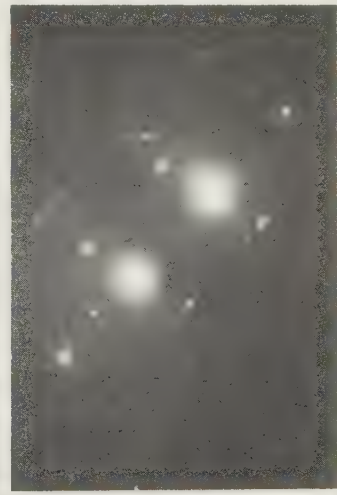
(x 57600)

(a) Champ sombre
matrice + précipités



(x 57600)

(b) Champ sombre
précipités



(c) Cliché de
diffraction

FIG. II-19 : Précipitation fine de Ni_3Nb

β) Discussion

Dans les systèmes comportant à la température eutectique une solubilité élevée d'un élément dans l'une des phases et une diminution rapide de solubilité avec la température, la question est encore très controversée de savoir quel est le mécanisme principal d'accommodation de la sursaturation. Nous ne connaissons que le système Ni-Ni₃Ti pour lequel on soit sûr que la précipitation de l'intermétallique Ni₃Ti en fines plaquettes soit le processus majeur d'accommodation de la sursaturation en titane du nickel (31). Sur le système Al-Al₂Cu, on n'est pas encore parvenu à mettre en évidence la présence d'une précipitation (20, 65).

Les facteurs importants qui contrôlent la croissance et les morphologies des précipités dans une matrice sont essentiellement, d'une part la nature du site de germination et de croissance, et d'autre part la structure de l'interface et ses caractéristiques de développement ou de déplacement. Aaronson et coll. (66) ont montré que même si les dislocations de l'interface semi cohérente sont glissiles, l'interface est immobilisée quand la croissance doit s'accompagner d'un changement de composition. Nous nous attendons par conséquent à ce que la cinétique de déplacement de l'interface Ni/Ni₃Nb soit très lente. Il n'est donc pas étonnant que les lamelles de Ni₃Nb s'épaississent peu pendant le recuit.

La sursaturation est alors plus facilement accommodée par la précipitation de Ni₃Nb à l'intérieur des lamelles de Ni. La construction du même type d'interface entre précipités et matrice qu'entre les deux phases de l'eutectique explique les morphologies en très fines plaquettes des précipités. Comme on trouve très souvent des précipités allongés le long des interfaces eutectiques, où ils semblent avoir pris naissance sur les défauts de surface, on peut penser que les sous-joints qui longent l'interface opèrent comme autant de courts-circuits de diffusion et sont des sites privilégiés de germination et de croissance.

b) Structure des lamelles de Ni₃Nb

La solution d'attaque chimique B (voir méthodes expérimentales) révèle la structure des lamelles de Ni₃Nb. En utilisant un éclairage de l'échantillon par lumière polarisée, on fait apparaître de larges défauts dans certaines lamelles de Ni₃Nb (figure II-20). Ces défauts sont en nombre trop faible pour qu'on puisse espérer les observer avec quelque chance de succès en microscopie électronique ce qui permettrait de les identifier sans ambiguïté. On remarque qu'en coupe transversale, ils apparaissent sensiblement perpendiculaires à la trace de l'interface. On peut donc penser que leurs plans sont du type {h0l}. Leur apparence est analogue aux défauts créés par déformation dans les lamelles de Ni₃Nb (voir figure III-12 par exemple). Il peut s'agir de macles, soit de recuit, soit de croissance, comme on en a déjà observées sur d'autres systèmes (30).



(x 512)

FIG. II-20 : Mise en évidence des défauts des lamelles de Ni_3Nb (Lumière polarisée - Attaque B)

(Les traînées blanches sont dues aux précipités Ni_3Nb dans Ni).

II - STRUCTURES DE L'ALLIAGE Ni-NiMo

1. Ajustement de la composition

Casselton et Hume-Rothery ont redéterminé complètement le diagramme de phase Ni-Mo en 1964 (67). La valeur de la composition eutectique a été déterminée par l'intersection des deux courbes de liquidus et est donnée égale à 46,5 % pond. de molybdène, en accord avec une détermination déjà ancienne. On trouve aussi dans la littérature deux autres valeurs, très différentes : 49 % et 42,5 % (52).

Après avoir élaboré un alliage à 46,5 % de molybdène et constaté que la structure obtenue était hypoeutectique aux vitesses de solidification supérieures à 10 mm/h, nous avons tenté de redéterminer la composition eutectique par la méthode de la zone fondue. Un lingotin d'alliage à 45 % de Mo a été élaboré à partir des métaux purs. Les morceaux d'alliage découpés étaient placés dans une nacelle d'alumine horizontale qui se déplaçait dans une spire inductive de faible largeur alimentée par un générateur haute fréquence. L'appareillage utilisé a été décrit par ailleurs (56). Le barreau de 8 cm de long et 1 cm de diamètre a subi 5 passes à 60 mm/h suivies de 3 passes à 20 mm/h. L'analyse de la teneur en molybdène a été faite en spectrographie d'émission. La courbe donnant l'évolution de la concentration en molybdène

de la tête à la queue du barreau présente deux paliers (figure II-21) :

- l'amorce d'un palier supérieur qui suggère que la composition eutectique doit être voisine de 48,5 % Mo,
- un palier intermédiaire pour une composition voisine de 43,5 %.

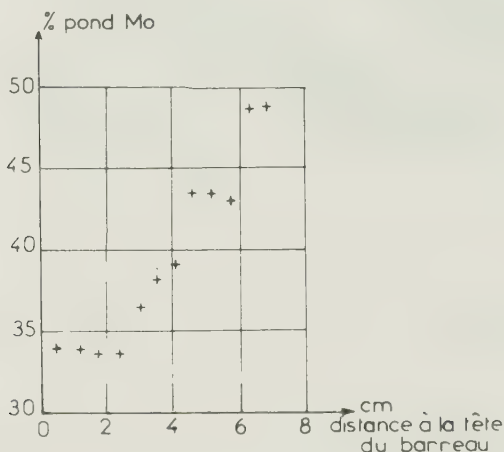


FIG. II-21 : Variation de la teneur en Mo dans un barreau de fusion de zone

Ce second palier correspond théoriquement à la teneur initiale de l'alliage (56). Il est pourtant inférieur de 1,5 % à la composition d'élaboration. D'autre part, un barreau d'alliage à 48 % de Mo solidifié unidirectionnellement est hypereutectique à toutes les vitesses de solidification étudiées. Pour expliquer ce désaccord, il faut supposer soit que la méthode d'analyse est peu précise ou inadaptée, soit plutôt que l'élaboration provoque une perte importante de nickel. Quoiqu'il en soit, et puisqu'il n'était pas dans notre propos de préciser la composition eutectique exacte, nous avons préféré opérer comme dans le cas de Ni-Ni₃Nb, c'est-à-dire par ajustements successifs de la composition à partir des observations micrographiques. Les structures obtenues après avoir fait subir à l'alliage tout le processus expérimental sont suffisamment reproductibles pour justifier la méthode.

Les meilleurs résultats ont été obtenus en utilisant une composition initiale à l'élaboration de 46,8 % Mo. Pour cette valeur de la composition, il n'apparaît plus de cristaux primaires, pour toutes les

vitesse de solidification étudiées (60 mm/h maximum) et pour des gradients thermiques de l'ordre de 30 deg/cm.

2. Etude des microstructures

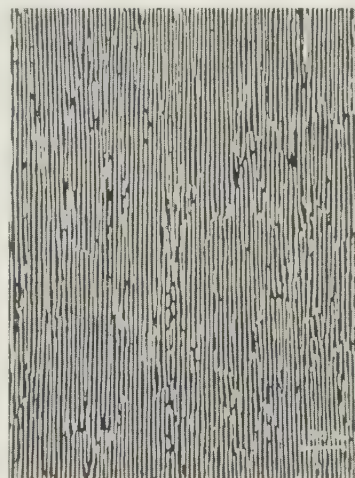
a) Structure lamellaire régulière

L'alliage eutectique Ni - 46,8 % Mo se solidifie dans sa forme régulière avec la morphologie lamellaire classique. Ce type de structure a été obtenu à des vitesses comprises entre 4 mm/h et 22,5 mm/h sous un gradient de 30 deg/cm environ. En début de solidification, les cristaux eutectiques sont nombreux et souvent largement désorientés par rapport à l'axe de solidification. Au cours de la croissance, les cristaux bien orientés grossissent au détriment des autres. En fin de barreau, il n'est pas rare d'obtenir seulement quatre à cinq cristaux dans toute la section du barreau (1 cm de diamètre). Les figures II-22 donnent un exemple de



(x 32)

(a) *Coupe transversale effectuée
en milieu de barreau*



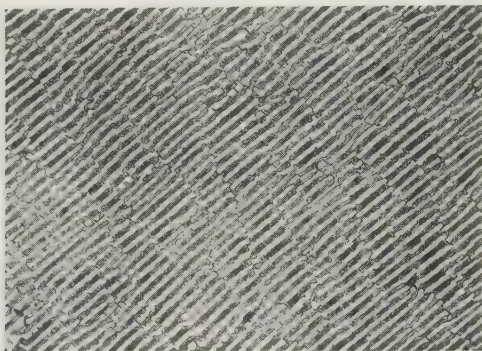
(x 52,8)

(b) *Coupe longitudinale*

FIG. II-22 : Structure lamellaire
régulière

$V = 6 \text{ mm/h}$; $G = 30 \text{ deg/cm}$.

structure observée dans le milieu du barreau. On peut constater sur ces figures - ainsi que sur la figure II-23 - qu'on retrouve, à l'intérieur d'un grain eutectique, la surstructure de défauts déjà signalée à propos de $\text{Ni-Ni}_3\text{Nb}$. La régularité de l'arrangement lamellaire semble plus parfaite dans ce cas.



(x 104)

FIG. II-23 : *Fautes lamellaires d'une structure régulière - $V = 6 \text{ mm/h}$ - Coupe transversale*

En effet, les désorientations par rotation que nous avons signalées n'existent plus. L'arrangement lamellaire est seulement perturbé par des décalages perpendiculaires aux plans des lamelles, le long de lignes de défauts qui contiennent les extrémités des lamelles supplémentaires ou supprimées.

Nous ne possédons que peu de renseignements sur la nature cristallographique du système Ni-NiMo . La phase NiMo a une structure complexe du type δ . Toutes nos tentatives pour indexer les plans d'accroissement et la direction de croissance de NiMo à l'aide du matériel R.X. dont nous disposions se sont soldées par un échec. L'analyse au goniomètre du texture de raies (111) et (220) du nickel suggère cependant que la direction de solidification est parallèle à la direction $[112]$ Ni. Nous n'avons pas entrepris d'étude par microscopie électronique en transmission.

Malgré l'absence de renseignements sur la nature cristallographique du système, nous pouvons proposer l'explication suivante des différences de morphologie des grains et sous-grains qui existent entre Ni-NiMo et Ni-Ni₃Nb.

Il apparaît sur les microstructures que les variations de taille des lamelles, au lieu de se faire comme sur Ni-Ni₃Nb par un mécanisme continu d'épaississement, accommodé du point de vue cristallographique par la présence de sous-joints, se font de façon discontinue par la création d'une interface supplémentaire, perpendiculaire en première approximation aux plans des lamelles. La faute lamellaire est composée ainsi d'une série de décalages de lamelles faisant apparaître une portion d'interface cristallographiquement différente du plan des lamelles. Nous supposons alors que la création d'interface supplémentaire d'un type nouveau est énergétiquement plus favorable que la création de défauts plans dans les lamelles, contrairement à ce qui apparaît dans le système Ni-Ni₃Nb. En l'absence de tels sous-joints, le grain eutectique peut se développer sans voir naître des joints de grandes désorientations qui détruisent son unité.

b) Variation de λ avec V

Nous avons mesuré les variations de l'espacement interlamellaire en fonction de la vitesse de solidification sur tous les échantillons réguliers (tableau II-3). Nous avons porté le résultat de ces mesures sur un graphique $\lambda^2 V = f(V)$ (figure II-24 a).

Tableau II-3

Variation de λ avec V

V 10^4 cm/s	λ 10^4 cm	$\lambda^2 V$ 10^{12} cm ³ /s
1,66	11,6	223,4
1,66	11,8	231,1
1,66	12	239,0
2,08	10,8	242,6
2,77	9,7	260,6
4,16	8,7	314,9
6,23	7,8	379,0

Contrairement à ce que les théories de Tiller (11) et de Hunt et Jackson (12) prévoient, nous ne vérifions pas la loi

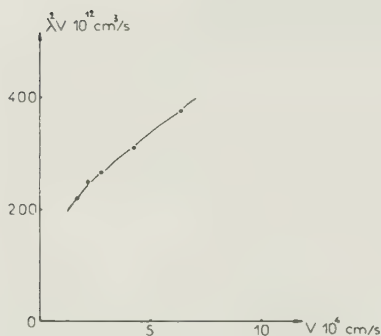
$$\lambda^2 V = \text{cte}$$

Ceci n'est pas en contradiction avec d'autres résultats expérimentaux (16) où l'on constate une déviation par rapport à cette loi, surtout aux faibles vitesses de solidification, qui sont celles utilisées ici. Lesoul et Turpin ont proposé (14) une loi différente qui s'écrit :

$$\lambda^2 V = a (1 + b/\lambda)$$

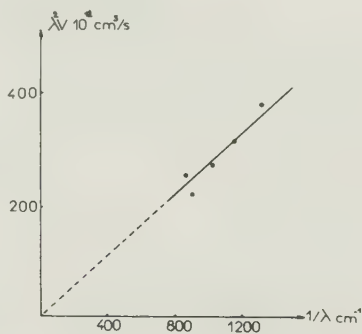
En portant les variations de $\lambda^2 V$ en fonction de λ^{-1} , on constate le bon accord entre les points expérimentaux et cette loi théorique (figure II-24 b). La droite expérimentale passe à l'origine des coordonnées. La loi expérimentale a une forme voisine de :

$$\lambda^3 V = \text{cte}$$



(a)

Test de la loi $\lambda^2 V = \text{cte}$



(b)

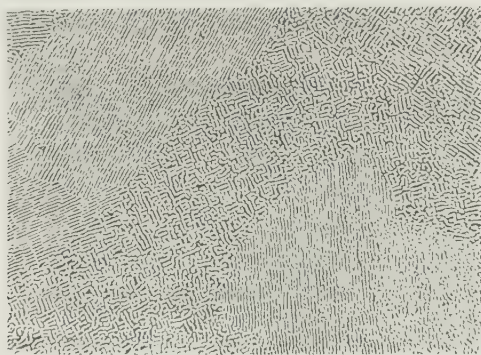
Test de la loi $\lambda^2 V = a(1 + b/\lambda)$

FIG. II-24 : Variation de λ avec V

c) Structure lamellaire irrégulière

Aux faibles vitesses de solidification, inférieures à 7,5 mm/h, il arrive de rencontrer des structures analogues à celle de la figure II-25. Par plage, la régularité des lamelles est totalement détruite et la morphologie présente quelque analogie avec les structures irrégulières "en écriture chinoise" (2). Ce phénomène n'est pas reproductible dans nos expériences et la plupart des barreaux sont réguliers d'un bout à l'autre sur toute la section. Son observation est néanmoins assez fréquente pour qu'il en soit fait mention ici.

Les plages irrégulières séparent les grains lamellaires en larges bandes. On ne peut plus distinguer géométriquement les joints des grains lamellaires. Toutes nos tentatives pour faire apparaître des joints éventuels par les méthodes métallographiques usuelles ont échoué. Il y a d'ailleurs souvent continuité entre des lamelles de NiMo parallèles d'un même grain et particules de forme complexe de la bande irrégulière. D'autre part, les joints de grains semblent plus sensibles au développement d'une telle structure. Il n'y a jamais de plage désorientée à l'intérieur du grain.



(x 32)

FIG. II-25 : *Structure lamellaire irrégulière*

Coupe transversale - $V = 6$ mm/h

On serait tenté de penser qu'il ne s'agit pas d'une structure de solidification mais plutôt d'une modification de structure due au recuit dans le gradient de température du four. Nous ne pensons pas qu'il en soit ainsi, d'une part parce que des recuits prolongés à haute tempé-

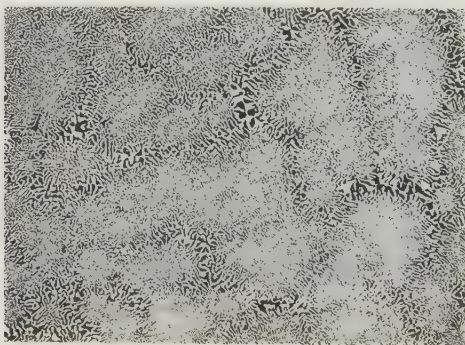
rature affectent peu la structure, d'autre part parce qu'une coalescence s'accompagne du grossissement des particules et de l'augmentation des distances qui les séparent, ce que nous n'observons pas.

Ruth (56) a constaté le même type d'irrégularités sur un alliage Fe-Fe₃C contenant 0,5 % V et solidifié à 45 mm/h. On pourrait donc imputer aussi l'apparition de cette structure irrégulière à un effet d'impuretés, localisées à proximité des joints de grains, et provoquant une légère courbure du front de solidification, le long d'un sillon qui suit l'ancien tracé des joints de grains. La structure observée correspondrait alors à un début d'instabilité du front conduisant dans une phase ultérieure à l'apparition d'une structure de colonie.

d) Structure de colonie

Aux vitesses supérieures à 25 mm/h, ou en fin de barreau quand les conditions de croissance régulière cessent d'être respectées, la planéité du front de solidification est détruite et une structure de colonie se développe. On en rencontre de deux types :

- le premier type, classique (figure II-26), est composé de cellules à section grossièrement ovale ; les lamelles s'incurvent au bord des cellules et croissent perpendiculairement à l'interface solide-solide.

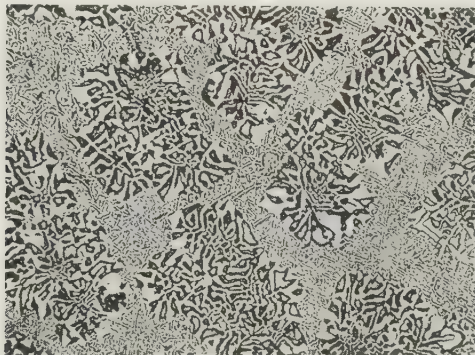


(x 16)

FIG. II-26 : *Ni-NiMo - Coupe transversale -
Structure de colonie
V = 7,5 mm/h*

- Le second type (figure II-27) a déjà été observé sur les systèmes Al-Al₂Cu et Sn-Cd et a reçu l'appellation de colonies dendritiques (68). Il présente en effet quelque analogie avec les morphologies

de solidification dendritique. Une structure très fine et irrégulière entoure un squelette branché. La croissance des lamelles à partir du squelette se fait surtout latéralement et avec de nombreux branchements. Par contre, la structure fine "interdendritique" est orientée dans la direction du flux de chaleur. L'origine et les mécanismes de développement de ce type de colonies restent inconnus.



(x 64)

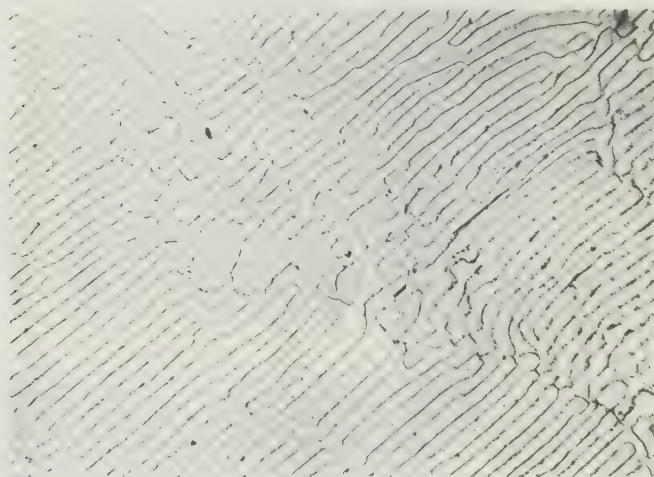
FIG. II-27 : *Coupe transversale*
Structure de colonie
 $V = 10 \text{ mm/h}$

3. Stabilité thermique

Avant de commencer l'étude des propriétés mécaniques et en particulier du fluage, nous avons voulu tester la stabilité thermique du composite lamellaire. On sait que les systèmes où la solubilité des éléments dans chacune des phases est faible, bénéficient d'une remarquable stabilité thermique jusqu'à quelques degrés du point de fusion. L'existence de la grande solubilité du molybdène dans le nickel (40 % pond.) à la température eutectique et sa diminution rapide de solubilité avec la température ne permettaient pas d'extrapoler ce résultat au système Ni-NiMo. Nous avons opéré des recuits de 25, 50, 100 et 200 heures à 1050°C, qui était la température maximum retenue pour les essais de fluage.

La figure II-28 montre la structure obtenue après 200 heures de recuit.

On peut voir sur cette figure qu'on ne note à cette échelle aucune modification sensible de structure. Même les zones telles que les joints de grains, les fautes lamellaires, les terminaisons de lamelles, que nous supposons a priori susceptibles d'évolution plus rapide, n'ont pas été affectées par le recuit (69).



(x 336)

FIG. II-28 : *Structure après recuit 200 h à 1050°C*

Coupe transversale

$V = 6 \text{ mm/h}$

CHAPITRE III

PROPRIETES MECANQUES

-oOo-

I - TRACTION

Nous allons considérer les propriétés en traction des deux alliages. Tous les essais consignés ici ont été effectués à la même vitesse de déformation $V_t = 0,5$ cm/min. ; l'axe de traction est parallèle à la direction de solidification.

A. Alliage Ni-Ni₃Nb

Les essais ont été faits sur 18 éprouvettes prélevées dans des échantillons solidifiés à 6 mm/h - sauf indication contraire. Le tableau III-1 résume les résultats obtenus.

1. Caractérisation

a) Résistance - Limite élastique

La figure III-1 reproduit les variations en fonction de la température de la résistance maximale et de la limite élastique à 0,2 %. La forme de la courbe donnant la résistance en fonction de la température est remarquable. On note en effet la présence d'une bosse de résistance qui naît vers 400°C, disparaît vers 800°C et dont le maximum se situe aux environs de 600°C. Au-dessus de 800°C, la décroissance de la résistance change de régime et se ralentit. Comparées à celles des superalliages classiques à base de nickel, les performances de Ni-Ni₃Nb ne sont pas spectaculaires. En particulier, jusqu'à une température de 800°C, la résistance est moyenne : elle est supérieure de 10 à 15 hb aux alliages à base de cobalt, du type X 40 par exemple, et très inférieure aux résistances des superalliages à base de nickel. Cependant, comme la baisse de résistance se ralentit à partir de 800°C, elle dépasse, vers 900°C, celles d'alliages corroyés à base de nickel pour égalier, vers 1000°C, les résistances d'alliages moulés du type MAR M 200.

On peut constater également qu'après une décroissance régulière jusque vers 800°C, la limite élastique passe par un léger maximum vers 900°C.

Tableau III-1

Caractéristiques en traction de Ni-Ni₃Nb

Température de l'essai deg.C	Charge maximale $\frac{F}{S_0}$ en hb	Limite élastique à 0,2 % en hb	Allongement homogène $\epsilon = 100$ $\times \text{Log}(1 + \frac{\Delta l}{l_0})$	Allongement de rupture $\epsilon' \%$	Observations
25	65	64,2	1,5	3,9	Rupture dans l congé
300	61,4	51,2	5,4	5,4	
416	55,8	49,7	10,6	10,6	
500	71,7	46,2	20,2	20,2	
550	67	47,5	14	14	
600	75	44,4	39,3	39,3	
600		45			Déchargé à $\epsilon = 10 \%$
608	77,5	43,4	45	46,5	Déchargé à $\epsilon = 10 \%$
650	63,7	43,5	25,3	25,3	
700	67,6	42,9	24,1	28,8	
700		43,4			
800	48,8	40,6	5,7	38,6	Déchargé à $\epsilon = 3,7 \%$
800	50,5	43,6	3,7		
854	48,8	42,0	1,8	27	
900	46,5	43,4	0,7	10,5	
950	44,5	44,2	0,3	5,7	
1000	41,7	35	0,5	9,5	
1050	37	36,4	0,3	7,1	

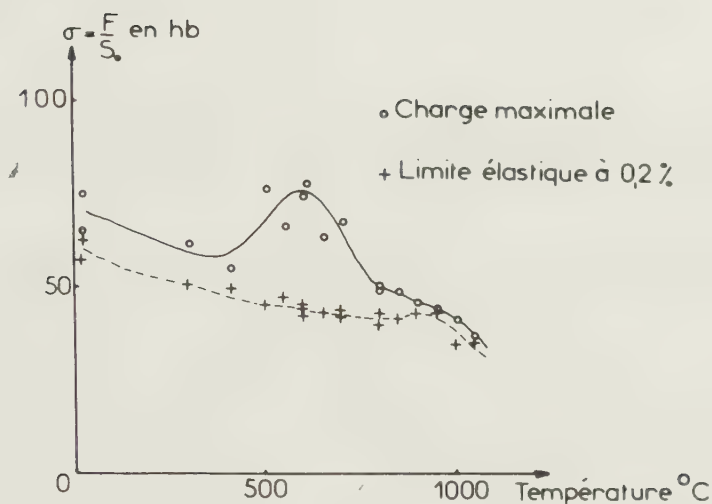


FIG. III-1 : Variations de la charge maximale et de la limite élastique à 0,2 % en fonction de la température

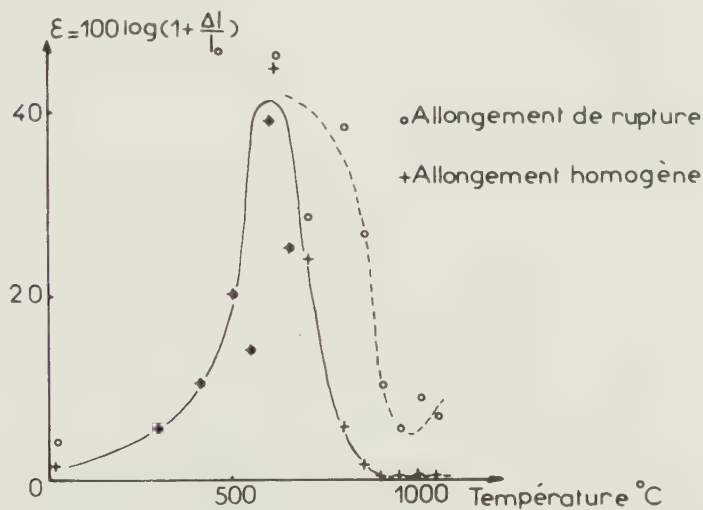


FIG. III-2 : Caractéristiques d'élongation

b) Propriétés d'allongement

Les caractéristiques d'élongation sont reportées en fonction de la température à la figure III-2.

Les propriétés d'élongation sont également remarquables. On note

la présence d'un pic de ductilité très prononcé autour de 600°C. Après avoir atteint des allongements homogènes de l'ordre de 40 % à 600°C, la ductilité chute brusquement. Aux températures supérieures à 850°C, l'allongement est très faible, inférieur à 1 %.

Jusque vers 650°C, l'allongement est limité par la fracture de l'éprouvette. La striction ne commence à apparaître qu'aux températures supérieures.

c) Allure des courbes de traction

On peut distinguer deux domaines de température où l'alliage a des comportements différents. La figure III-3 reproduit la forme des courbes de traction dans ces deux domaines.

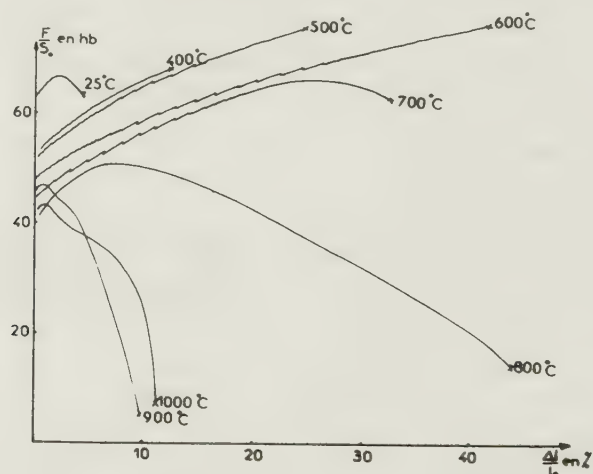


FIG. III-3 : *Allure des courbes de traction à différentes températures*

Aux températures inférieures à 800°C, c'est-à-dire dans le domaine où l'alliage possède une certaine ductilité, toutes les courbes présentent le même fait caractéristique. Aux petites déformations, on remarque sur la courbe de faibles oscillations qui s'amplifient et donnent naissance à des décrochements de faible amplitude, espacés de façon assez régulière. L'espacement entre les décrochements correspond à un allongement d'environ 1 %. L'amplitude des décrochements diminue lentement au fur et à mesure que la déformation augmente. Pour des déformations supérieures à 15 %, on ne note plus que de légères oscillations de la courbe. Ces décrochements sont analogues à ceux qu'on observe quand la déformation se fait par maillage. Lorsqu'une macule prend naissance et se propage dans le cristal, elle accommode brutalement la déformation. La contrainte

nécessaire pour assurer cette déformation diminue.

A partir de 800°C, la rupture est consécutive à une striction. La courbe est lisse et ne présente pas d'oscillations.

2. Modes de déformation

Les résultats que nous venons de rapporter montrent clairement que les schémas classiques d'interprétation du renforcement d'une matrice ductile par une seconde phase fragile alignée ne peuvent s'appliquer dans ce cas particulier. Ces schémas ont été mis au point pour rendre compte du comportement de composites artificiels dans lesquels la phase renforçante est essentiellement fragile et travaille dans son domaine élastique. Ils ignorent, de plus, les mécanismes cristallographiques de déformation de chacune des phases et leurs interactions possibles. Dans le cas de $\text{Ni-Ni}_3\text{Nb}$, nous avons affaire au contraire à un matériau dont la phase renforçante possède une certaine ductilité, même à température ambiante. De plus, nous ne pouvons plus ignorer la nature cristalline des deux phases.

Après avoir fait le point des informations qu'on peut trouver dans la littérature sur les mécanismes de déformation de Ni_3Nb , nous nous attacherons dans ce qui suit à la description des modes de déformation que les observations de microscopie électronique et de microscopie optique font apparaître. Nous discuterons ensuite ces informations expérimentales.

Il ressort de l'analyse bibliographique que nous avons pu faire qu'il existe malheureusement très peu de travaux sur le comportement mécanique du composé orthorhombique ordonné Ni_3Nb et sur ses mécanismes de déformation. Nous avons déjà signalé que Ni_3Nb est légèrement ductile même à température ambiante (réduction d'aire $\sim 10\%$). Quant à la résistance, elle varie peu entre 25°C et 900°C. Au-delà, le composé s'adoucit considérablement (70). Des mesures de dureté effectuées dans l'intervalle de températures 25°C - 1000°C confirment que l'adoucissement commence vers 850°C (48). En ce qui concerne les mécanismes de déformation, on sait que le plan (010), plan de densité atomique maximum, est un plan de glissement facile. Il existe un autre système de glissement, mis en évidence mais non identifié (70). On a observé également, qu'en plus des glissements, la déformation pouvait produire des bandes de déformation dont on ignore la nature exacte.

De nos observations en microscopie électronique et en microscopie optique d'échantillons, soit tirés jusqu'à rupture, soit déchargés après une déformation donnée, nous avons retenu trois faits essentiels que nous examinerons successivement :

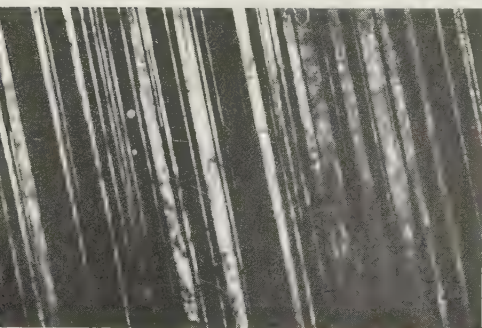
- la présence de macles de déformation dans la solution solide CFC à base de nickel,
- la présence de larges bandes de déformation dans les lamelles de Ni_3Nb ,

- l'interaction de ces deux modes de déformation.

a) Maclage mécanique du nickel

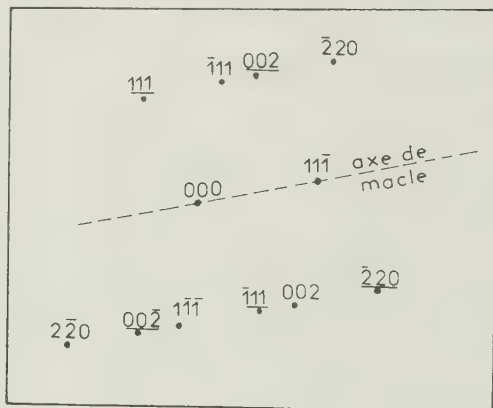
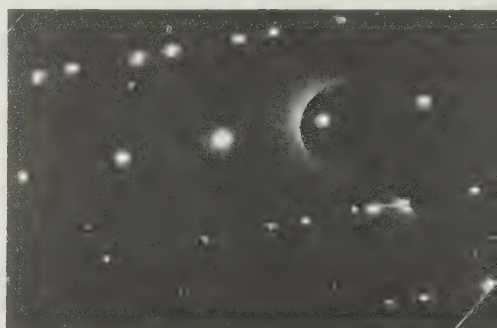
Les lames minces pour observation en microscopie électronique ont été prélevées sur des échantillons testés dans le domaine de température 600°C - 900°C. Tous les échantillons ont été examinés au microscope optique.

Les échantillons tirés à 600°C jusqu'à rupture contiennent de fines macles en petit nombre. On trouve ces macles à proximité des interfaces Ni/Ni₃Nb, où elles semblent prendre naissance. A 800°C, les macles sont très nombreuses, épaisses, et traversent toute la lamelle (figures III-4). On en rencontre également sur les échantillons testés à 850°C et 950°C. Le mode de maclage correspond au mode classique CFC (111) [112].



(x 31 200)

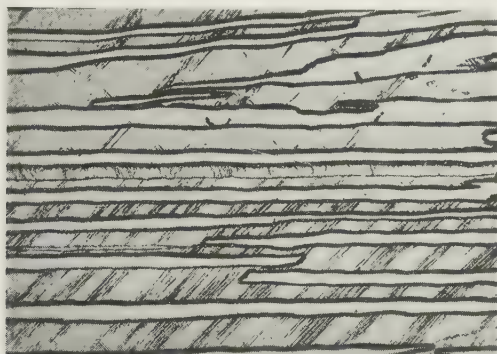
(a) *Champ sombre sur tache de macles (002)* (b) *Cliché de diffraction - Zone [220]*



(c) *Interprétation : hkl Ni matrice*
hkl Ni macles

FIG. III-4 : Maclage mécanique du nickel
Echantillon tiré jusqu'à rupture à 800°C

La taille et le nombre de macles augmentant avec la température, celles-ci deviennent visibles en microscopie optique aux températures supérieures à 750°C. On montre alors que les macles sont localisées dans des bandes assez larges, qui traversent les lamelles de Ni (figures III-5).

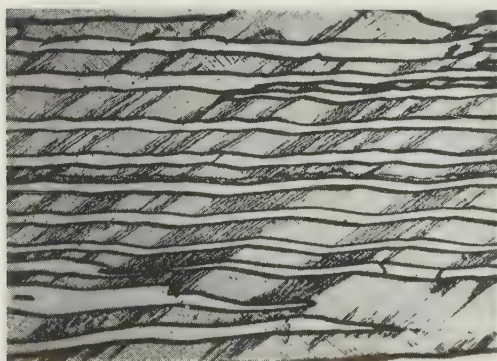


Attaque C

(x 264)

(a)

Noter les joints de grains et les changements de direction des bandes macclées qui les traversent.



Attaque C

(x 264)

(b)

Noter, par endroit, le développement d'un second système de macles.

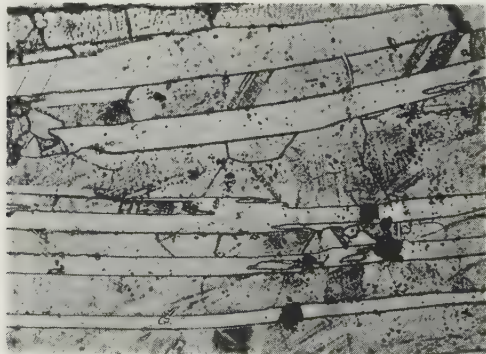
FIG. III-5 : *Bandes de déformation macclées dans Ni.*

Traction jusqu'à rupture à 850°C -

Coupes longitudinales

La direction de traction étant sensiblement parallèle à $[110]$, il existe deux systèmes (III) en position identique par rapport à l'axe de sollicitation. On n'observe en général qu'un seul système activé dans un grain. Le second apparaît parfois, comme on peut le voir sur la figure III-5 b dans la partie supérieure de la photographie. La bande de déformation maclée intéresse l'ensemble du grain, bien qu'interrompue périodiquement par les lamelles de Ni_3Nb . Cette continuité cristallographique montre clairement qu'il faut bien considérer le grain eutectique comme formé de deux monocristaux imbriqués l'un dans l'autre. Au passage des joints de grains, parfaitement mis en évidence par la déformation, la bande de déformation change d'orientation (figure III-5 a).

Les macles sont visibles en microscopie optique jusqu'à des températures de traction de $950^{\circ}C$. Pour des températures supérieures, les lamelles de nickel apparaissent entièrement recristallisées. La figure III-6, obtenue sur un échantillon tiré jusqu'à rupture à $1050^{\circ}C$, en donne un exemple. Les grains recristallisés contiennent des macles de recuit, visibles dans la partie supérieure de la photographie. Le phénomène de recristallisation du nickel devient observable en microscopie électronique sur les échantillons tirés à $850^{\circ}C$. Certaines lamelles contiennent de très petits grains de quelques μm de diamètre, libres de tout défaut.



Attaque B+C

(x 320)

FIG. III-6 : Recristallisation des lamelles de nickel

Noter également la présence de macles de recuit.
Traction jusqu'à rupture à $1050^{\circ}C$ - Coupe longitudinale

b) Déformation des lamelles de Ni_3Nb

Dans tout le domaine de température exploré, la déformation a pour effet d'induire dans les lamelles de Ni_3Nb de larges bandes de défauts. L'apparence micrographique de ces bandes de déformation est fonction de la température de traction. On les met en évidence en microscopie optique en utilisant un éclairage en lumière polarisée. La plupart des micrographies que nous montrons ont été obtenues sur des échantillons préalablement attaqués avec le bain chimique B. Les défauts peuvent également être parfaitement observés sans attaque chimique préalable. Toutes les éprouvettes de traction ont été examinées en microscopie optique.

Afin d'identifier la nature de ces défauts, nous avons extrait des lames minces d'un échantillon tiré jusqu'à rupture à 800°C . Nous nous proposons de commenter d'abord la série d'observations qui ont été faites sur cet échantillon. Nous exposerons ensuite les informations données par l'examen des échantillons en microscopie optique. Finalement nous discuterons l'ensemble de ces données expérimentales et nous tenterons de les rapprocher du comportement macroscopique de l'alliage.

a) Mode de déformation à 800°C - Examen en microscopie électronique

La figure III-7 a est une image en champ clair d'une zone caractéristique d'un échantillon tiré à 800°C . Les différentes régions qui composent l'image sont repérées ABCD. Les régions A et B correspondent au nickel, les régions C et D à Ni_3Nb . Les clichés de diffraction (III-7 b et III-7 c) ont été effectués respectivement aux interfaces DC et BC. Le faisceau d'électrons est parallèle à $\langle 110 \rangle \text{Ni}$ et à $\langle 102 \rangle \text{Ni}_3\text{Nb}$. Nous avons choisi cette orientation afin que le plan AD de l'interface $\text{Ni}/\text{Ni}_3\text{Nb}$ d'une part et le plan de macle (111) du nickel d'autre part soient simultanément debout (parallèles au faisceau d'électrons). L'interprétation des clichés permet d'affirmer les résultats suivants :

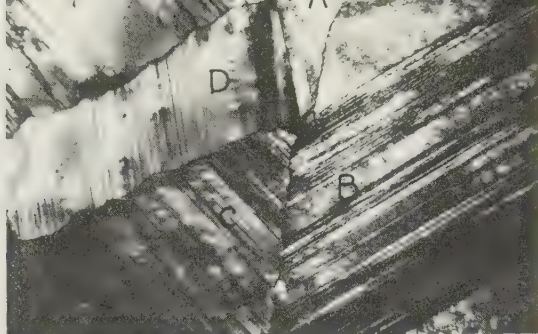
- la région B de la lamelle de nickel contient de nombreuses macles. Il existe aussi bien des macles épaisses que des macles très fines comme le montre le cliché III-7 b, qui contient des taches de macles intenses et de longues traînées dues à l'effet de taille. Le champ sombre III-7 f effectué sur une tache de macle (111) montre que la bande A reste éteinte.

- A l'interface AD, qui apparaît parfaitement rectiligne, les relations d'orientation privilégiée sont maintenues :

$$(111) \text{Ni} // (010) \text{Ni}_3\text{Nb} // \text{interface.}$$

- L'interface BC est déformée par la présence des macles de nickel. Cependant les relations d'orientation sont conservées entre Ni_3Nb de la région C et les portions macleées du nickel, c'est-à-dire :

$$(111) \text{Ni}_{\text{macle}} // (010) \text{Ni}_3\text{Nb.}$$



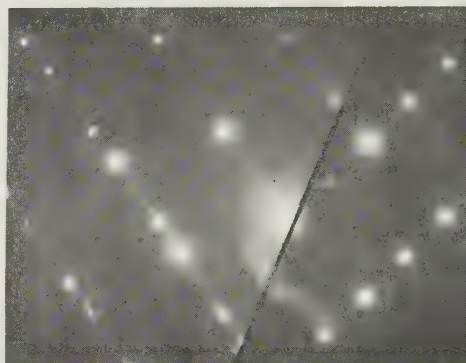
(x 16 800)

(a) *Champ clair*

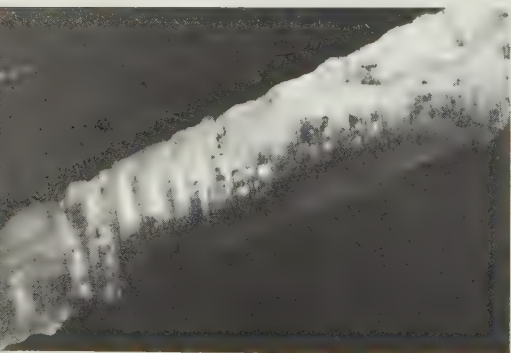
A et B : Ni
C et D : Ni_3Nb



(b) *Cliché à l'interface DC* : Zones
<102> Ni_3Nb (C) et <102> Ni_3Nb (D)

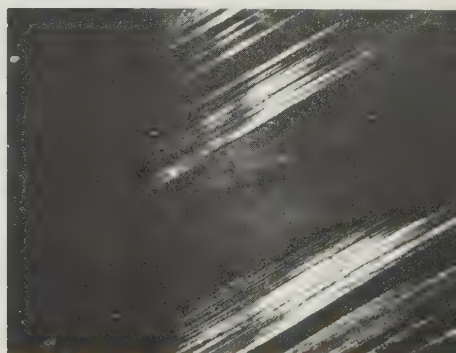


(c) *Cliché à l'interface BC* :
à gauche Ni maclé - à droite
 Ni_3Nb (C)



(x 16 800)

(e) *Champ sombre sur tache (010)^D Ni_3Nb*



(x 16 800)

(f) *Champ sombre sur tache de maclé
(111) Ni*

FIG. III-7 : Modes de déformation à 800°C
Echantillon tiré jusqu'à rupture

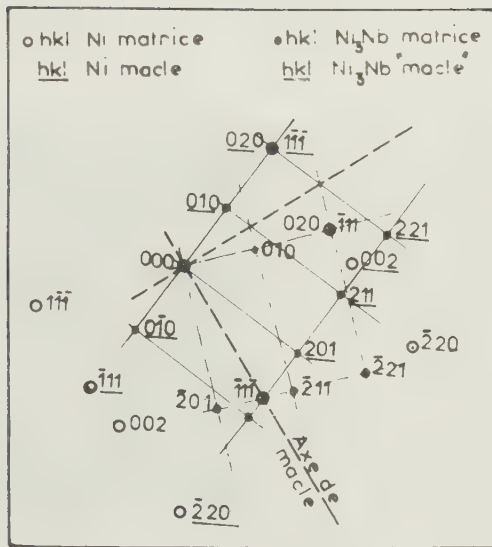


FIG. III-7

(d) Schéma d'interprétation :

Zones $[220]$ Ni matrice + macle
 et $\langle 102 \rangle$ Ni_3Nb C + D

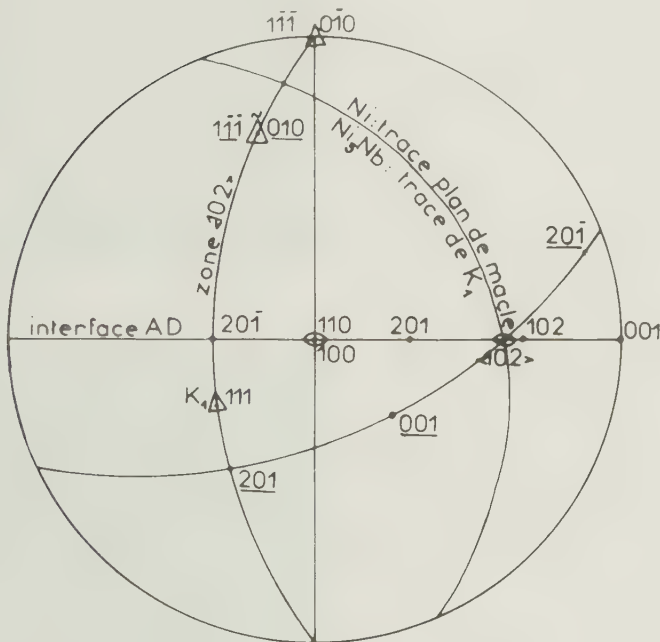


FIG. III-8 : Projection stéréographique
 Orientations relatives de A, B, C et D.

- Le cliché de diffraction de la figure III-7 b, pris à l'interface DC, peut être indexé comme la superposition de deux clichés de la zone $\langle 102 \rangle \text{Ni}_3\text{Nb}$, symétriques par rapport à deux axes orthogonaux. L'image en champ sombre de la figure III-7 e permet de repérer la coupe $\langle 102 \rangle$ correspondant à la bande D.

- On note également la présence de défauts d'empilement (010) dans les deux régions C et D de Ni_3Nb . Ces défauts induisent des traînées de diffraction dans la direction (010) sur le cliché de diffraction III-7 c.

Le schéma III-7 d réunit l'ensemble de ces informations. Il donne les orientations mutuelles de 4 régions ABCD. On est frappé de constater que l'axe de macle du nickel est aussi axe de symétrie pour les clichés $\langle 102 \rangle \text{Ni}_3\text{Nb}$. C'est d'ailleurs ce qui permet la conservation des relations d'orientation aussi bien entre les zones non transformées des deux phases qu'entre les zones maculées.

La projection stéréographique de la figure III-8 est une autre façon d'illustrer les orientations mutuelles des 4 réseaux (Ni , Ni maculé, Ni_3Nb^C , Ni_3Nb^D). Il apparaît clairement sur cette figure que les deux cristaux de Ni_3Nb sont en position de macle. Le plan de macle K_1 est confondu avec le plan de macle de Ni . K_1 est un plan de forts indices du type $12\ 5\ \bar{6}$. C'est donc un plan d'indices proches de $(21\bar{1})$. Quinn et coll. (48) avaient émis l'hypothèse d'un maillage correspondant à un mode $K_1 = (211)$, en utilisant des méthodes métallographiques d'analyse de traces de plans cristallographiques sur des échantillons polis. Il est clair cependant, d'après les clichés de diffraction, que le plan (211) n'est pas un plan invariant.

β) Aspect micrographique des bandes de déformation de Ni_3Nb entre 25°C et 1050°C

Bien que nous n'ayons pas identifié la nature des bandes de déformation de Ni_3Nb dans tout le domaine de température, nous continuerons à les appeler "macles", les supposant de nature analogue aux macles détectées à 800°C .

Les figures III-9 à III-13 illustrent l'aspect de ces macles à différentes températures. Aux températures inférieures à 800°C , les macles peuplent les lamelles suivant un ou plusieurs systèmes (figures III-9 à III-11). Il existe en général un système plus développé que les autres, constitué de macles épaisses et espacées. Le second système et le troisième, quand il existe, sont composés de macles fines parfois très serrées. Ces trois systèmes peuvent être sécants. L'interaction des macles avec le plan des lamelles produit des décrochements très marqués de l'interface.

Aux températures supérieures à 800°C , on n'observe généralement qu'un seul système. Les macles sont très épaisses et très espacées (figure III-12). On peut rencontrer un second système, mais contrairement



FIG. III-9 : Coupe longitudinale
Traction jusqu'à rupture à 400°C

Sans attaque - Lumière polarisée
(x 320)

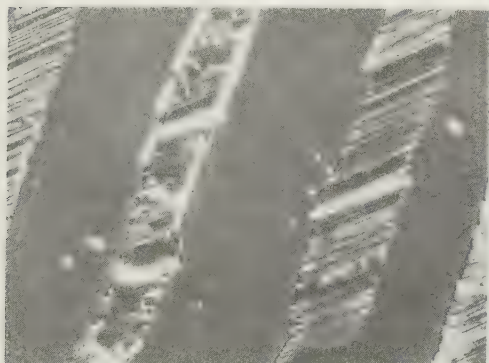


FIG. III-10 : Coupe longitudinale
Traction jusqu'à rupture à 500°C

Attaque B - Lumière polarisée
(x 320)

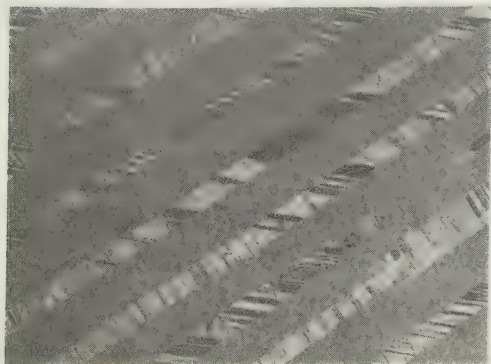
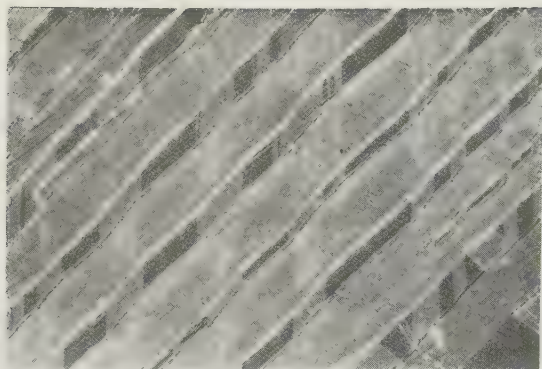


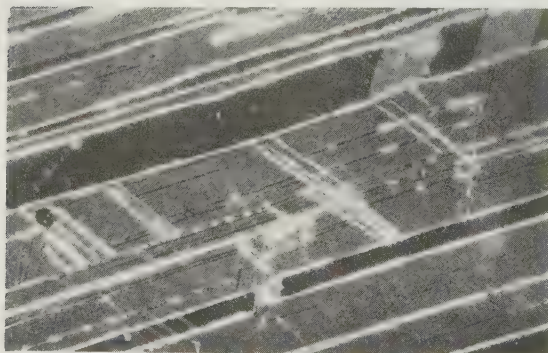
FIG. III-11 : Coupe longitudinale
Traction jusqu'à rupture à 600°C

Sans attaque - Lumière polarisée
(x 320)



Attaque E +
Lumière polarisée
(x 640)

FIG. III-12 : Bandes de déformation maclées traversant le grain eutectique. Les macles Ni et Ni_3Nb sont éclairées. Ni_3Nb non transformé apparaît en noir. Coupe longitudinale. Traction jusqu'à rupture à $850^{\circ}C$



Attaque B
Lumière polarisée
(x 640)

FIG. III-13 : Coupe longitudinale. Traction jusqu'à rupture à $1050^{\circ}C$. Le Ni_3Nb d'origine est éclairé. Les parties transformées sont éteintes. Noter les précipités dans les lamelles de Ni

à ce qu'on observe dans le domaine de température 600 - 800°C, ces deux systèmes ne sont jamais sécants. Il apparaît clairement sur cette micrographie que la proportion des parties maclées est très forte. Pour des températures de l'ordre de 1000°C, on peut considérer que les lamelles de Ni_3Nb sont presque entièrement transformées (figure III-13).

Sur la micrographie III-12, où les macles du nickel sont visibles, on aura pu constater qu'il existe une continuité évidente entre les modes de déformation des deux phases. La bande de déformation qui traverse le grain est composée alternativement d'une large macle Ni_3Nb et d'une bande de nickel maclé. Nous retrouvons à plus grande échelle ce que les observations en microscopie électronique avaient laissé pressentir. On retrouve également, dans ce domaine de température, les déformations des interfaces induites par le maclage. Comme les macles sont très épaisses, le phénomène est amplifié et la lamelle "ondule" sous l'effet du maclage (comparer les figures III-12 et III-4).

c) Discussion - Conclusions

Les observations que nous venons de rapporter sont encore très parcellaires. Nous manquons également de données précises sur le comportement de Ni_3Nb . Les lamelles monocristallines de Ni_3Nb sont sollicitées parallèlement à (010). Il faudrait donc pouvoir disposer de renseignements précis sur la déformation d'échantillons monocristallins de Ni_3Nb pur. Il est possible en effet que Ni_3Nb ait un comportement mécanique très anisotrope et qu'il possède de très grandes capacités d'élongation dans certaines directions. Des expériences analogues à celles effectuées par Copley et Kear (74) sur des monocristaux de Ni_3Al - qui peut s'allonger de 96 % à 25°C et 40 % à 600°C pour certaines orientations - seraient nécessaires.

Nous pouvons donc tout au plus constater certaines corrélations entre les modes de déformation et les propriétés macroscopiques de résistance et d'allongement. Nous distinguons trois domaines de température.

Entre 25°C et 600°C, zone de température correspondant à l'accroissement des propriétés d'élongation, nous avons simplement repéré dans Ni_3Nb l'existence de défauts que nous supposons être des macles.

Entre 600°C et 950°C, il y a maclage mécanique du nickel. Ce mode de déformation de la matrice est en relation avec les défauts des lamelles de Ni_3Nb et se traduit par des bandes de déformation qui traversent tout le grain eutectique. Le nombre, la taille et la longueur des macles augmentent avec la température. L'apparition du maclage mécanique du nickel coïncide avec la chute des propriétés d'allongement et la disparition de la bosse de résistance.

Aux températures supérieures à 950°C, où l'alliage ne possède plus aucune capacité d'élongation, d'une part les lamelles de Ni_3Nb sont presque entièrement transformées, d'autre part le nickel recristallise.

Le mode de déformation de l'alliage Ni-Ni₃Nb apparaît donc comme un processus complexe faisant intervenir simultanément plusieurs mécanismes élémentaires en interaction.

A priori, les défauts observés dans Ni₃Nb pouvaient avoir deux origines. Premièrement, il pouvait s'agir d'une transformation de phase induite par la déformation. Ni₃Nb existant sous forme quadratique métastable, nous avons testé l'hypothèse d'une transformation orthorhombique → quadratique en effectuant divers clichés de diffraction électronique sur les zones transformées. Nous n'avons jamais pu indexer le cliché en considérant Ni₃Nb comme quadratique. Deuxièmement, on peut penser que dans un système à faible symétrie cristalline comme le système orthorhombique, le maillage est un mode de déformation plus aisé, surtout quand le plan de glissement facile (010) est parallèle à la direction de traction. Le glissement devient difficile à initier et d'autres modes de déformation devront être développés. C'est bien ce qu'indiquent les observations.

La présence de macles de déformation dans le nickel est tout-à-fait étonnante à ces températures. Le maillage mécanique est en effet un mode de déformation exceptionnel dans les métaux CFC, où il n'a été observé de façon systématique qu'aux très basses températures (71). Récemment, toutefois, Guimier et Strudel ont montré que lors de la déformation en traction vers 700°C d'un alliage Waspaloy, la matrice à base de nickel contenait des micromacles de déformation, vraisemblablement induites par les défauts d'empilement présents dans les précipités (72). Il semble qu'un processus analogue puisse se développer dans l'alliage Ni-Ni₃Nb et que la formation des macles dans les lamelles de Ni₃Nb soit responsable de la formation des macles du nickel.

La formation et la propagation de macles dans Ni₃Nb sont brutales et créent une brusque augmentation de contrainte dans les lamelles de nickel. Des macles peuvent être alors formées dans le nickel à cause de la vitesse de déformation très forte que lui impose le maillage de Ni₃Nb. De plus, le maintien de la cohérence à l'interface évite la libération de dislocations d'interface et accentue la probabilité d'un autre type de déformation. Un mécanisme de ce type pourrait rendre compte de la propagation des bandes de déformation à travers les grains eutectiques. Cette propagation est rapide comme l'indiquent les décrochements observés sur les courbes de traction, chaque décrochement correspondant à la formation de nouvelles bandes de déformation.

Il resterait à démontrer les mécanismes atomiques qui régissent, par l'intermédiaire de l'interface semi cohérente, l'interaction entre les modes de déformation des deux phases. L'importance pratique du composé Ni₃Nb, utilisé comme phase renforçante sous forme de petits précipités dans nombre de superalliages à base de nickel, justifierait un tel effort. Nous pensons que d'utiles informations pourraient naître d'une comparaison des mécanismes d'interaction des déformations d'une

matrice à base de nickel avec le composé Ni_3Nb soit sous forme de larges lamelles alignées soit sous celle de précipités de quelques centaines d'Angströms.

3. Rupture

Tous les échantillons tirés jusqu'à rupture ont été examinés en microscopie optique. Les mécanismes d'initiation de la rupture dépendent de la température d'essai.

- Dans le domaine de température $25^\circ\text{C} - 800^\circ\text{C}$, la rupture du composite est initiée par la rupture des lamelles de Ni_3Nb (figure III-14 a). La prérupture des lamelles n'est pas seulement localisée au voisinage immédiat de la cassure de l'éprouvette. On trouve des lamelles brisées à plusieurs millimètres de la fracture. Sur un échantillon tiré à 600°C et déchargé après une déformation de 10 %, on détecte déjà quelques préruptures. Les fissures suivent une ou deux orientations bien définies à l'intérieur du grain. Certaines sont en forme de "V" très marqué (figure III-14 b).



FIG. III-14

*Rupture des lamelles de Ni_3Nb .
Coupes longitudinales.
Traction jusqu'à rupture à 600°C*

Attaque B + C

x 250

(a)

Attaque B + C

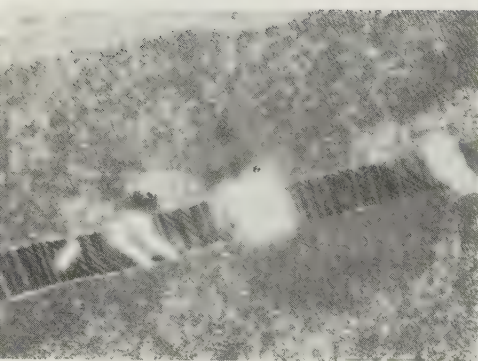
x 510

(b)

L'examen en lumière polarisée révèle qu'elles suivent l'orientation des plans des "macles" de Ni_3Nb (figure III-15).

- Aux températures supérieures à 800°C , les préruptures de lamelles sont moins fréquentes. La micrographie de la figure III-16 est une coupe transversale effectuée à quelques millimètres de la fracture d'une éprouvette rompue à 850°C . Elle révèle la présence de cavités localisées dans le nickel aux interfaces $\text{Ni}/\text{Ni}_3\text{Nb}$. Ces cavités se forment sur trois sortes de sites :

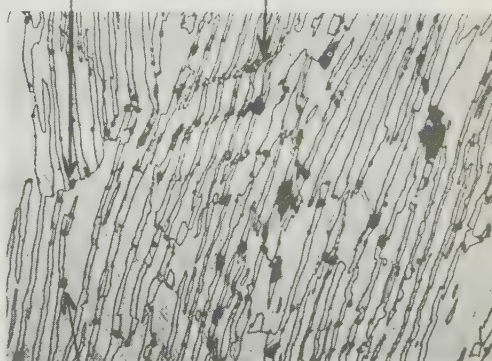
- aux joints de grains et en particulier sur les extrémités des lamelles de Ni_3Nb ,
- sur les défauts des lamelles de Ni_3Nb , où l'interface possède des irrégularités,
- à l'intersection des interfaces avec les bandes de déformation contenant les macles du nickel. Les cavités forment alors un chapelet aligné dans la bande de déformation.



(x 640)

FIG. III-15 : Rupture des lamelles de Ni_3Nb le long des plans des défauts. Rupture à 600°C . Attaque B. Lumière polarisée

Cavité aux joints de grains Cavités en chapelet dans la bande de déformation



(x 120)

Cavité sur un défaut de lamelle

FIG. III-16 : Coupe transversale à quelques millimètres de la fracture d'une éprouvette tirée à 850°C

Ces trois sites ont une caractéristique commune, puisque dans les trois cas, l'interface Ni/Ni₃Nb a perdu sa définition cristallographique privilégiée. C'est bien en effet ce qui se produit aux joints de grains, aux extrémités des lamelles et aux interfaces entre nickel non maclé et Ni₃Nb maclé dans les bandes de déformation. La perte de cohérence de l'interface permet donc le développement d'un phénomène de cavitation, analogue à ce qu'on observe sur les joints de grains à forte désorientation. Par ce biais, on met ainsi l'accent sur le rôle fondamental de la structure cohérente de l'interface sur les capacités de résistance des composites eutectiques. Dans la majorité des cas en effet, et nous en aurons un nouvel exemple avec le système Ni-NiMo, la résistance du matériau n'est pas limitée par la résistance de l'interface. A cause de la cohérence cristallographique, les ruptures de composites eutectiques par décohésion à l'interface sont rares.

B. Alliage Ni-NiMo

1. Caractérisation

Le tableau III-2 résume les résultats obtenus en traction rapide à différentes températures.

Tableau III-2

Caractéristiques en traction de Ni-NiMo

Vitesse de solidification en mm/h	Structure	Température d'essai en °C	Charge maximale en hb	Limite élastique à 0,1 %	Allongement de rupture
6	lamelles	25	130	-	Rupture dans le domaine élastique
6	lamelles	600	110	-	id.
10	lamelles	840	115	-	id.
10	colonies	900	78	-	id.
6	lamelle	1045	> 43	-	Eprouvette non rompue. Aucune déformation permanente
22,5	colonies	1050	46	36,6	1,1 %
6	lamelles	1125	> 40	34,2	Eprouvette non rompue
6	lamelles	1200	20	18,3	2,5 %

Sur la figure III-18, nous avons porté la variation de la charge maximale F/S_0 en fonction de la température.

Au point de vue de la résistance, les performances de Ni-NiMo sont égales à celles de l'IN 100, superalliage à base de nickel

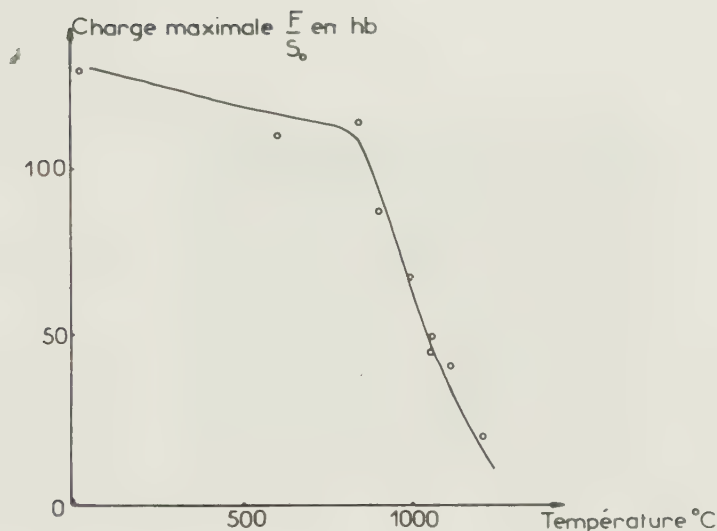


FIG. III-18 : Propriétés de résistance de Ni-NiMo entre 25°C et 1200°C

(Ni, 10 % Cr ; 15 % Co ; 3 % Mo ; 4,7 % Ti ; 3,5 % Al ...). Jusqu'à 900°C, le composite a un comportement macroscopiquement élastique. La rupture a lieu dans le domaine élastique et on ne mesure aucune déformation permanente après rupture. Aux températures supérieures à 900°C, une légère striction très localisée apparaît avant la rupture. Dans tout le domaine de température exploré, l'alliage n'a donc aucune capacité d'élongation. Même aux très fortes températures, l'allongement homogène reste inférieur à 1 %, l'allongement de rupture à 1200°C n'étant que de 2,5 %.

Sur deux essais effectués à 900°C et 1050°C, la structure de colonie a été testée. Il était intéressant de pouvoir mesurer l'influence de la régularité et de la désorientation des lamelles sur les caractéristiques. Les joints des cellules sont également de nature différente des joints de grains. De plus, c'est aux joints des cellules que les lamelles sont le plus désorientées par rapport à l'axe de l'éprouvette, la croissance de ces lamelles s'effectuant quasi latéralement. On aurait donc pu s'attendre à une résistance plus faible des éprouvettes à structure de colonie. En fait les points expérimentaux ne permettent pas de déceler une variation notable de la résistance avec le type de structure. Nous verrons que la résistance au fluage γ est au contraire extrêmement sensible.

2. Rupture

La rupture fragile du composite est initiée par les préruptures des lamelles de NiMo.

Les figures III-19 et III-20 sont des coupes longitudinales de l'éprouvette rompue à 600°C et permettent de comprendre le mécanisme de rupture du composite. Nous distinguons trois stades dans ce mécanisme :

- Le premier stade consiste en la rupture par clivage des lamelles de NiMo suivant des plans perpendiculaires aux plans des lamelles. Ces fissures s'observent également en nombre très réduit sur les éprouvettes non rompues sollicitées jusqu'à 43 hb à 1045°C et 40 hb à 1125°C.

- Pendant le deuxième stade, le nombre des fissures augmente. Simultanément, à l'endroit où les fissures de la phase renforcée débouchent dans la matrice, il se crée des vides. Ce processus est bien illustré sur la figure III-19 où l'on voit les fissures en forme d'haltères.

- Dans le dernier stade, au fur et à mesure que la contrainte augmente, les vides grossissent et coalescent pour former une fissure du composite lui-même. Une telle fissure est visible sur la figure III-20 en-dessous de la fracture.

Le schéma de la figure III-21 illustre ce mécanisme. Un schéma analogue a été présenté par Hertzberg (35) pour expliquer la rupture de l'eutectique lamellaire Al-Al₂Cu. Il s'applique particulièrement bien dans le cas de Ni-NiMo.

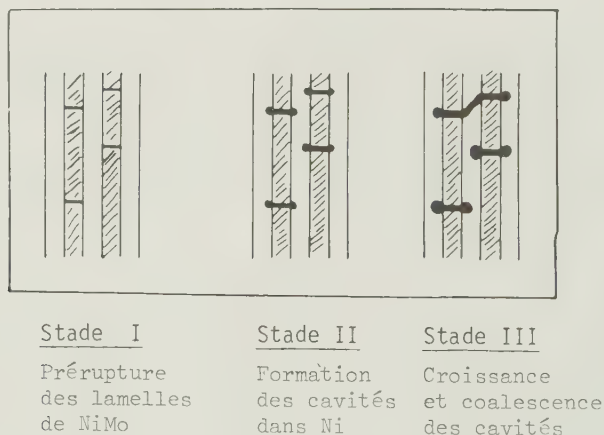


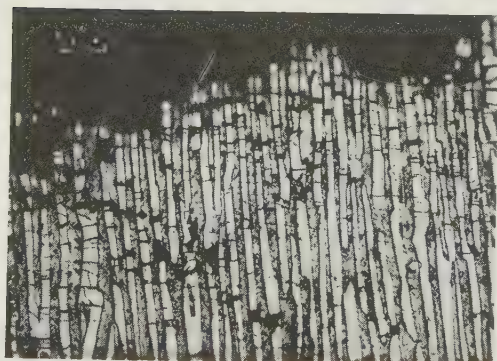
FIG. III-21 : Schéma d'interprétation du mécanisme de rupture de Ni-NiMo



Attaque A

(x 200)

FIG. III-19 : *Rupture en traction à 600°C*
Coupe longitudinale



Attaque A

(x 200)

FIG. III-20 : *Rupture en traction à 600°C*
Coupe longitudinale

L'examen de la fracture en microscopie par balayage confirme que la résistance du composite est bien limitée par la fracture des lamelles de NiMo et non par la résistance de l'interface (figure III-22). Nous n'observons jamais de cohésion à l'interface. Il apparaît nettement sur la figure que les lamelles de nickel subissent un écoulement plastique très important au moment de la rupture mais que l'interface n'est pas affectée. Bien plus, une rupture par clivage d'une lamelle de NiMo, parallèlement à l'interface, est visible sur la figure. Les propriétés du matériau ne sont donc pas limitées par la résistance de l'interface.

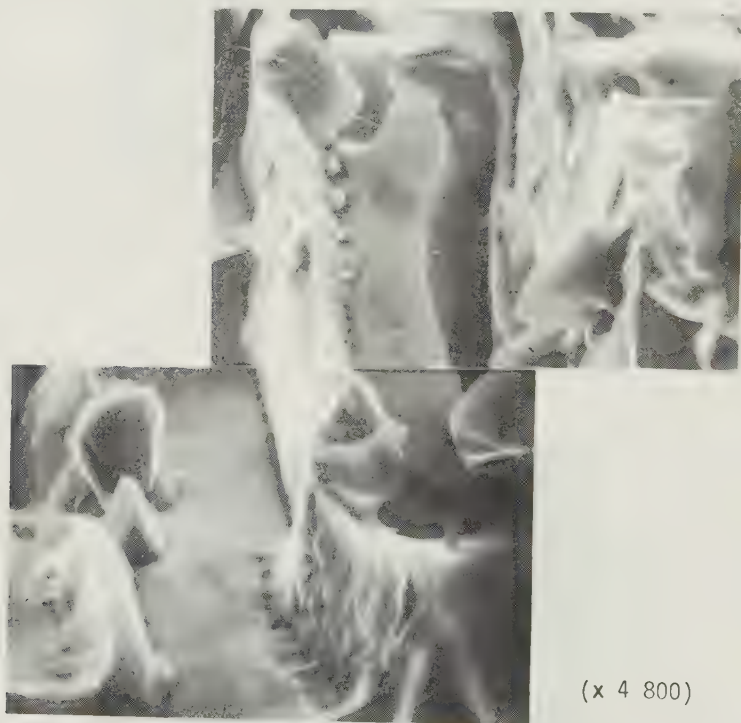


FIG. III-22 : *Ni-NiMo - Facies de rupture -
Traction à 600°C*

II - FLUAGE

1. $\text{Ni-Ni}_3\text{Nb}$

Le tableau III-3 indique l'ensemble des résultats des expériences de fluage effectuées sous vide jusqu'à rupture sur l'alliage $\text{Ni-Ni}_3\text{Nb}$.

Tableau III-3

Caractéristiques en fluage-rupture de $\text{Ni-Ni}_3\text{Nb}$

Température d'essai	Charge en hb	Structure	Temps de rupture en heures	Allong ^t de rupt. en %	Striction en % (réduction d'aire)
1050°C	10	Quelques cristaux primaires présents	9,5	18	51,5
	7	Quelques cristaux primaires présents	42,5	9,7	-
	7	Lamelles	108	11,7	24,5
	7	Lamelles	109	12,5	34
950°C	20	Lamelles	8	6,6	62,5
760°C	60	Lamelles	Rupture à	30,5	62,5
	60	Lamelles	la mise en charge	17	16,2

L'alliage $\text{Ni-Ni}_3\text{Nb}$ atteint donc des durées de vie d'une centaine d'heures à 1050°C sous 7 hb. A titre de comparaison, rappelons qu'un alliage IN 100 équiaxe, sollicité dans les mêmes conditions, a des durées de vie de l'ordre de 150 h. Ce niveau de résistance n'est obtenu que sur des échantillons parfaitement lamellaires. La présence, dans la structure eutectique, de quelques cristaux primaires de Ni_3Nb , suffit à diviser par deux la résistance de l'alliage. Les cristaux de Ni_3Nb sont de grandes plaques de 50 à 100 μm d'épaisseur, disposées parallèlement à la direction de solidification. L'examen de la fracture de l'éprouvette hypereutectique montre qu'il y

a décohé sion complète de l'alliage le long des faces des cristaux primaires. Il est permis de penser que la résistance de l'alliage est alors limitée par la résistance des interfaces entre nickel et cristaux primaires de Ni_3Nb .

La figure III-23 reproduit les courbes de fluage des essais effectués à $1050^{\circ}C$. Aux températures intermédiaires, les résistances sont faibles, comparées à celles des superalliages classiques.

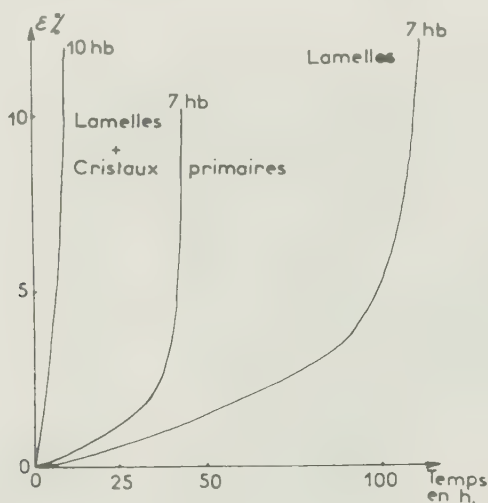


FIG. III-23 : Courbes de fluage de $Ni-Ni_3Nb$
à $1050^{\circ}C$

2. Ni-NiMo

Les essais de fluage faits sur $Ni-NiMo$ avaient deux objectifs : d'une part caractériser l'alliage eutectique et comparer ses résistances avec celles d'alliages connus, d'autre part tester l'influence des structures sur les niveaux de résistance. Nous avons donc comparé les structures lamellaires et cellulaires solidifiées à la même vitesse et effectué un essai sur une structure de colonie obtenue à grande vitesse (60 mm/h). Il était en effet intéressant pour des raisons pratiques évidentes, de comparer les deux structures et d'évaluer ce qu'on perdrait en résistance en augmentant la vitesse de solidification sur des alliages légèrement impurs. Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau III-4.

Tableau III-4

Caractéristiques en fluage - Rupture de Ni-NiMo

Structure	Température °C	Charge en hb	Allongements enregistrés						Temps de rupture	Allong ^t . de rupture	Striction (réduction d'aire)
			1 h	2 h	3 h	5 h	15 h	% (après x h)			
Lamelles (6 mm/h)	1050	7 hb (48 h) puis 10 hb	-	0,14	-	-	0,24	0,34 (30 h)	75	6	46
Colonies (6 mm/h)	1050	10	0,04	0,10	-	0,41	3,7	-	24	-	-
Colonies (60 mm/h)	1050	7	1,33	2,95	5,6	-	-	-	5	39	50
Lamelles (6 mm/h)	950	20	0,22	0,29	0,33	-	0,94	-	29	2,6	13,5
Colonies (6 mm/h)	950	20	0,48	0,68	-	1,2	-	2,75 (10 h)	11	4,1	10,5
Lamelles (6 mm/h)	760	60	-	-	-	-	-	-	71	0,96	-
Colonies (6 mm/h)	760	60	Rupture à la mise en charge. Forte striction (60 %)								

La résistance des structures lamellaires se compare assez bien à celle des superalliages moulés à base de nickel. A vitesse de solidification égale, la structure de colonie est 3 fois moins résistante que la structure lamellaire. On divise encore par 5 la durée de vie d'un alliage à structure de colonie si on multiplie par 10 la vitesse de solidification. Dans ce cas, outre l'effet de courbure des lamelles, on ajoute l'effet dû aux joints des cellules, qui sont plus nombreux, puisqu'une augmentation de vitesse affine la structure cellulaire.

3. Conclusion

Nous retiendrons de ces essais succints de caractérisation des deux alliages que leur tenue en fluage est très sensible à leur structure. Nous avons constaté qu'aussi bien la présence de quelques cristaux primaires de Ni_3Nb dans l'alliage $\text{Ni-Ni}_3\text{Nb}$, qu'une structure de colonie de l'alliage Ni-NiMo étaient catastrophiques pour les propriétés en fluage. Un contrôle précis des paramètres d'élaboration est ainsi requis pour obtenir les propriétés intéressantes des alliages eutectiques. Un compromis doit être trouvé entre les paramètres de solidification, G et V , d'une part, la pureté et la composition d'autre part. Les alliages impurs et non exactement à la composition eutectique nécessitent l'utilisation de faibles vitesses de solidification et de forts gradients de température. Inversement, si on veut augmenter la vitesse d'élaboration, il faudra augmenter la pureté et la précision de la composition d'élaboration.

CHAPITRE IV

CONCLUSIONS ET PROLONGEMENTS POSSIBLES

-oOo-

Nous retiendrons de notre étude trois points fondamentaux dont les conséquences pratiques méritent notre attention.

I - SURSTRUCTURE ET CROISSANCE PRIVILEGIEE DES GRAINS DES DEUX SYSTEMES

Ni-Ni₃Nb et Ni-NiMo

Nous avons souligné dans le texte les différences de structure des deux systèmes Ni-Ni₃Nb et Ni-NiMo. Dans le système Ni-NiMo, la croissance des grains bien orientés est privilégiée au détriment de celle des grains désorientés, et la taille des grains, qui sont nettement individualisés, augmente au cours de la croissance. Dans le cas du système Ni-Ni₃Nb, au contraire, les grains sont petits et difficiles à individualiser. On ne détecte pas d'accroissement de leur taille au cours de la solidification.

Nous avons montré que le développement privilégié des grains eutectiques était lié à la constitution d'une surstructure de défauts à l'intérieur des grains. Nous avons considéré que cette surstructure résultait de l'accommodation, par la structure lamellaire, des fluctuations de conditions de croissance et proposé deux mécanismes de sa formation qui rendent compte des différences entre les deux structures observées. Dans le cas du système Ni-NiMo, les fautes lamellaires sont composées par des portions d'interface cristallographiquement différente du plan d'accolement privilégié des lamelles. Ce mécanisme permet des variations locales d'espacement interlamellaire sans destruction du parallélisme entre les lamelles d'un même grain. Dans le système Ni-Ni₃Nb, au contraire, si la croissance de sous-joints le long des interfaces permet une modification continue d'espacement interlamellaire, tout en maintenant des relations cristallographiques strictes à l'interface, le processus détruit l'arrangement parallèle des lamelles. Le grain eutectique perd donc simultanément et son unité géométrique et son unité cristallographique. Nous avons souligné que ce mécanisme perpétuait dans la structure les désorientations initiales, nées au départ de la solidification ou au cours de la solidification sous l'effet des fluctuations.

Nous avons montré qu'on abordait ainsi le problème de la fabrication de monocristaux, soit par croissance privilégiée à partir d'un germe soit par découpage dans un échantillon faiblement polycristallin. En effet, si notre interprétation des différences de comportement des deux systèmes Ni-NiMo et Ni-Ni₃Nb est justifiée, la fabrication d'un monocristal d'une certaine taille devrait être possible, au moins par découpage, dans le premier système et impossible dans le second. Signalons enfin que l'importance de ce problème ne se situe pas nécessairement dans le domaine des applications mécaniques mais aussi dans le domaine des applications physiques (magnétiques, optiques, supraconductrices, etc ...) des eutectiques orientés, où un monocristal pourrait conférer au matériau d'intéressantes propriétés bidimensionnelles.

II - COMPARAISON DES CARACTERISTIQUES DES DEUX ALLIAGES

1. Influence de la nature de la phase renforçante

La comparaison des deux alliages fournit quelques indications importantes sur le rôle de la seconde phase. Les propriétés globales des deux composites sont en effet très différentes, alors que les matrices, compte-tenu de l'importance de ces différences, peuvent être considérées comme semblables. La dureté et la fragilité du composé NiMo sont à l'origine du comportement fragile global et des hauts niveaux de résistance de l'alliage Ni-NiMo. Au contraire, la ductilité du composé Ni₃Nb est à l'origine des grandes capacités d'élongation de l'alliage Ni-Ni₃Nb autour de 600°C. Les mécanismes de rupture sont également contrôlés par la seconde phase, puisque, dans tout le domaine de température pour Ni-NiMo, et jusqu'à 850°C pour Ni-Ni₃Nb, la rupture du composite est initiée par les préruptures de la phase renforçante. La comparaison des deux systèmes indique que l'allure globale des caractéristiques des composites eutectiques est imposée par les caractéristiques propres de la phase renforçante.

2. Influence des structures de solidification

En traction, nous avons simplement retrouvé, à l'origine du phénomène de renforcement, l'effet bien connu d'anisotropie des structures eutectiques orientées. L'influence de la perfection de la structure eutectique ne se fait vraiment sentir que sur les propriétés en fluage.

Nous avons montré que la durée de vie en fluage de Ni-NiMo, qui peut atteindre 75 h sous 10 hb à 1050°C quand la structure est régulière, est divisée par trois quand la structure est de type colonie et est réduite à 5 h sous 7 hb si les colonies sont obtenues à très forte vitesse (6 cm/h). La multiplication des joints de cellules et la désorientation géométrique des lamelles qui caractérisent la solidification cellulaire,

sont rendues responsables de cette perte importante de résistance. La présence de cristaux primaires en larges plaques dans les structures hypereutectiques Ni-Ni₃Nb a les mêmes conséquences : la durée de vie de l'alliage, qui est d'une centaine d'heures à 1050°C sous 7 hb si la structure est régulière, est divisée par deux si la structure contient des cristaux primaires. Dans ce cas, la décohésion de l'alliage le long des faces des cristaux est responsable de cette rupture prématurée.

Nous avons montré ainsi qu'un contrôle sévère et précis des paramètres expérimentaux - composition, pureté, vitesse de solidification, et gradient thermique dans la liquide - était requis pour tirer parti au maximum des capacités de renforcement de la seconde phase alignée.

Pour affiner notre compréhension des mécanismes de renforcement, il faut considérer maintenant les relations et les interactions des déformations entre les deux phases. Un très bel exemple de ces mécanismes nous est fourni par Ni-Ni₃Nb dont le comportement original mérite notre attention.

III - MECANISMES DE DEFORMATION A CHAUD DE Ni-Ni₃Nb : CONTINUITE DES DEFORMATIONS A L'INTERFACE

Nous avons montré, par un examen en microscopie électronique d'un échantillon tiré à 800°C, que la cristallographie particulière du système Ni-Ni₃Nb permettait la continuité des déformations à l'interface. La déformation des lamelles monocristallines de Ni₃Nb se fait essentiellement par maclage, l'un des modes de maclage ayant été identifié comme un maclage de première espèce dont le plan invariant K₁ est voisin, mais différent, de (211).

Nous avons trouvé que les caractéristiques de l'interface, qui garde sa définition cristallographique au cours de la déformation, permettait le transfert au nickel de la bande de déformation maclée. Ce processus a lieu dans le domaine de température compris entre 600°C et 950°C. Il conduit au maclage du nickel, nécessaire pour accommoder rapidement la déformation brutale créée par le maclage de Ni₃Nb. La bande de déformation se développe ainsi à travers tout le grain eutectique, rencontrant alternativement les lamelles de Ni₃Nb et les lamelles de Ni. A ces températures, le maclage est un mode exceptionnel de déformation pour une matrice CFC. Il est attribué à la formation des macles Ni₃Nb et aux caractéristiques de l'interface Ni/Ni₃Nb qui autorise la transmission au nickel de la forte vitesse de déformation imposée par le maclage de Ni₃Nb.

L'idée de rapprocher ces observations des mécanismes de renforcement des superalliages à base de Ni par une fine précipitation d'une phase intermétallique, Ni₃ (Ti, Al) (γ') ou Ni₃Nb est naturelle. Certains

auteurs (74) attribuent aux caractéristiques propres des précipités la chute de ductilité de ces alliages aux températures intermédiaires ; d'autres pensent à un mécanisme d'interaction des déformations entre matrice et précipités. Nous pensons que l'étude des mécanismes de déformation de l'eutectique Ni-Ni₃Nb serait riche en renseignements et permettrait des confrontations et des comparaisons intéressantes. Nous avons en effet montré la similitude des phénomènes observés sur l'eutectique Ni-Ni₃Nb et le superalliage Waspaloy. Il semble bien, dans les deux cas, que la déformation de la seconde phase soit responsable de la création de macles mécaniques dans la matrice CFC à base de Ni. Il resterait à démontrer puis à confronter les mécanismes atomiques qui régissent dans chaque cas cette interaction. Nous ne pensons pas en effet qu'il puisse s'agir d'une simple coïncidence et nous croyons que l'importance pratique du problème soulevé est suffisante pour justifier un tel effort.

Ainsi donc, de l'élaboration à la caractérisation en passant par l'étude fine des microstructures, nous avons exploré la possibilité d'obtenir des matériaux à hautes caractéristiques mécaniques aux températures élevées. Nous avons montré sur deux systèmes eutectiques binaires simples qu'on pouvait approcher des niveaux de résistance en traction et en fluage comparables à ceux des alliages complexes actuellement utilisés. Il n'est pas exclu que l'application à d'autres systèmes de la technique de solidification eutectique unidirectionnelle permette d'obtenir un jour de nouveaux matériaux aux caractéristiques supérieures conformes aux normes envisagées pour les futurs ensembles. Outre la recherche de l'amélioration des caractéristiques de résistance et d'élongation, il faudra résoudre bien d'autres problèmes comme la résistance à l'oxydation et aux chocs thermiques par exemple. On peut penser surmonter ces difficultés par l'utilisation de systèmes à trois constituants ou plus, qui possèdent un mode de solidification pseudo-eutectique conduisant à des structures biphasées régulières et orientées.

ANNEXE

METHODES EXPERIMENTALES

-oOo-

I - ELABORATION DES ALLIAGES

Les alliages étaient mis à composition par simple refusion des métaux purs en proportion adéquate. Le nickel utilisé était pur à 99,9 % ; le molybdène, refondu sous vide, était pur à 99,9 % ; le niobium se présentait sous forme de gouttes, pures à 99,8 %. Tous les alliages étaient fondus dans un four à induction haute fréquence sous atmosphère dynamique d'argon purifié par passage sur des copeaux de Ti + Zr à 900°C. Les morceaux des métaux purs étaient d'abord dégazés sous vide jusqu'à 1100°C avant que l'enceinte du four ne fut remplie d'argon. Les premiers alliages ont été fondus puis solidifiés dans le creuset, en ciment alumineux "Alcor". On obtenait ainsi un lingotin de 5 cm de diamètre et de 6 à 8 cm de hauteur. Outre la formation d'une retassure à la solidification et la possibilité de ségrégations importantes si on ne travaillait pas à la composition eutectique, la méthode avait l'inconvénient d'obliger à découper et à usiner dans le lingot les barreaux nécessaires à l'étape suivante. L'usinage était très difficile, en particulier pour Ni-NiMo et la perte de matière importante. Pour cette raison et compte-tenu de l'appareillage disponible, nous avons préféré mettre au point un dispositif de coulée.

Un creuset était coulé dans un moule en acier doux à partir de ciment alumineux "duramic". Il était conique à sa partie inférieure et comportait un trou de coulée. Une canne en alumine, taillée en pointe à son extrémité, obturait le trou de coulée pendant les opérations de fusion et de maintien en température pour homogénéisation de l'alliage fondu. Le creuset reposait sur une lingotière fabriquée à partir du même ciment alumineux. La lingotière se présentait comme un barillet de 8 cm de hauteur percé d'un trou central pour la coulée et de 6 trous périphériques de 9,5 mm de diamètre. Elle reposait sur un fond. Ce dispositif permettait une coulée en source à partir du puits central, le métal liquide remontant dans les 6 canaux périphériques. La coulée fournissait donc 6 bar-

reaux de 9,5 mm de diamètre et de 7 à 8 cm de longueur (figure A-1). Avant la coulée, l'alliage était maintenu en fusion pendant deux heures environ. Le brassage électromagnétique assurait une dissolution rapide du métal réfractaire dans le nickel et une bonne homogénéisation.



FIG. A-1 : *Dispositif de coulée*

à gauche : lingotière

au centre : grappe de barreaux coulés

à droite : creuset

II - SOLIDIFICATION UNIDIRECTIONNELLE

1. Principe

Le principe de la solidification unidirectionnelle des alliages eutectiques consiste à déplacer à vitesse constante un front de solidification plan. On dispose donc d'une source chaude apportant la chaleur au liquide en général latéralement. La source froide assure l'évacuation dirigée de la chaleur à travers le solide. Le mouvement relatif de l'ensemble source chaude-source froide par rapport à l'échantillon assure le déplacement du front de solidification.

2. Réalisation

Parmi les différents modes de chauffage envisageables
- bombardement électronique, induction haute fréquence, four à

résistance - nous avons retenu ce dernier pour sa simplicité technologique.

Nous avons réalisé successivement 2 appareillages, utilisant un four à résistance de platine puis un four à résistance de carbure de silicium. Nous décrirons ici le four à résistance de SiC qui a été le plus utilisé, soulignant ses avantages par rapport au four à résistance de platine, abandonné pour différentes raisons.

Nous avons opté pour un dispositif de solidification vertical qui assure une extraction de chaleur plus régulière et mieux dirigée qu'un dispositif horizontal, et qui limite à la section du creuset la surface de contact du liquide avec l'atmosphère ambiante.

Les figures A-2 et A-3 présentent un schéma et une photographie du dispositif expérimental. Un tube laboratoire (A) en alumine traverse la chambre de chauffe du four (B). Il est fermé à ses deux extrémités par des têtes en laiton (C) refroidies par une circulation d'eau. La canne

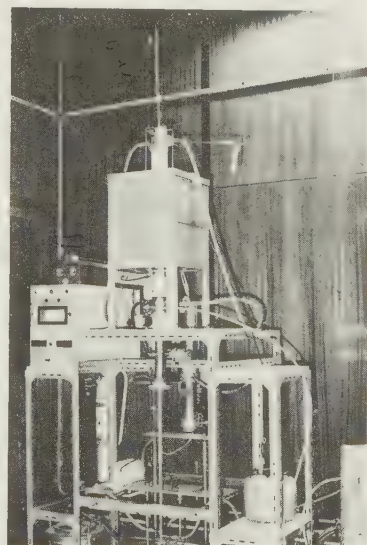
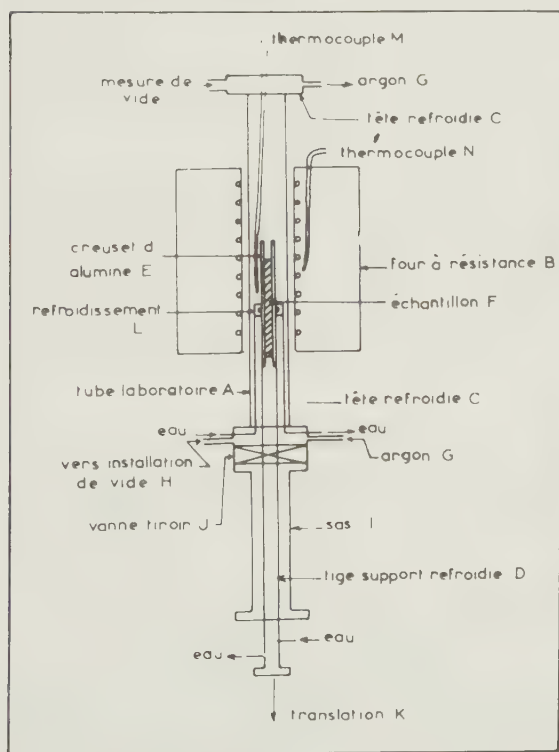


FIG. A-2 : Schéma du four de solidification unidirectionnelle

FIG. A-3 : Four de solidification unidirectionnelle

support de l'échantillon passe à travers la tête inférieure dans un passage étanche. Elle peut recevoir à son extrémité un tube d'alumine qui fait office de creuset (E) dans lequel seront placés les barreaux d'alliages élaborés (F). Les têtes refroidies permettent d'introduire et d'évacuer l'argon (G). La tête du bas est en communication avec l'installation de vide (H). Un sas étanche (I), de la longueur du barreau à solidifier, est ajouté à la base du dispositif. On peut isoler l'enceinte et retirer ou introduire un nouvel échantillon sans refroidir le four ni détruire l'atmosphère de protection. Une vanne à tiroir (J) assure l'étanchéité, ou le passage, du four au sas. La base de la canne support est solidaire d'un plateau relié au mécanisme de translation (K). La canne support est refroidie par une circulation d'eau. L'échantillon passe à travers une boîte de refroidissement annulaire placée à l'intérieur de l'enceinte (L). Un thermocouple de mesure (M) peut être introduit dans l'enceinte par la tête supérieure et permet de contrôler les indications du thermocouple de régulation (N) placé près de l'enroulement du four.

3. Caractéristiques - Performances

Les deux paramètres principaux dont il faut s'assurer le contrôle sont la vitesse de translation et le gradient thermique au front de solidification.

a) Vitesse de translation

Dans l'appareillage utilisant le four à carbure de silicium, le four et la source de refroidissement sont fixes : l'échantillon est retiré à vitesse constante de l'ensemble source froide - source chaude. Dans le dispositif avec le four à résistance de platine, l'échantillon est fixe, le four mobile. Le refroidissement est alors seulement assuré par la canne support de l'échantillon. La distance entre source froide et source chaude ne peut donc plus être considérée constante au cours de la solidification.

La translation - soit du four, soit de l'échantillon - est assurée par un micromoteur synchrone qui met en rotation une vis supportant un écrou solidaire de l'ensemble à translater. Une gamme de vis associée à une gamme de moteurs permet de réaliser des vitesses de translation comprises entre 1 mm/h et 200 mm/h.

On suppose souvent que la vitesse du front de solidification est égale à la vitesse de translation relative four-échantillon. Quand on change brusquement la vitesse de translation, la position du front de solidification est matérialisée à cet instant par un changement de structure (apparition d'une "bande" contenant des cristaux primaires ou modification brusque de l'espacement interlamellaire). En mesurant la distance séparant de tels fronts volontairement provoqués et en la comparant à

à la distance parcourue par le four, on a ainsi une mesure de l'écart entre la vitesse réelle de solidification et la vitesse de translation. Aux vitesses auxquelles nous avons opéré (entre 4 mm/h et 22,5 mm/h), la vitesse de translation est à 10 % près celle de solidification. Nous n'avons pas testé le dispositif aux vitesses inférieures et supérieures.

b) Gradient thermique au front de solidification

Le gradient thermique est un des paramètres expérimentaux qui contrôle la planéité du front de solidification.

Pour faire varier la valeur imposée au gradient au front de solidification, il suffit d'agir sur l'intensité relative des sources chaude et froide et sur leur distance respective. Grâce à la réserve de puissance disponible sur le four Pt, on a pu obtenir ainsi des gradients compris entre 30 deg/cm et 70 deg/cm. Faute de pouvoir agir de même sur l'alimentation du four à SiC, utilisé au maximum de sa puissance, nous avons toujours travaillé dans ce cas avec le même gradient, estimé à 30 deg/cm. Les valeurs du gradient que nous indiquons sont estimées, soit à partir du profil de température du four, soit par une mesure faite en plongeant un thermocouple dans le liquide jusqu'à l'interface solide-liquide. Aux températures auxquelles nous avons opéré, la seconde méthode n'est guère plus précise que la première. Il faut en effet utiliser une gaine d'alumine pour protéger le couple du métal fondu. L'indication fournie n'est donc qu'une moyenne pour un volume de quelques mm³, alors que le paramètre à mesurer est localisé dans la couche limite de diffusion dont l'épaisseur est de l'ordre du μ m.

On peut tester indirectement la constance du gradient thermique par l'observation des microstructures. En effet, si les variations du gradient rapprochent les paramètres expérimentaux (G et V) d'une limite d'instabilité du front de solidification, l'apparition de colonies ou de dendrites devient possible.

C'est ce qu'on observe sur les 20 derniers millimètres des barreaux où des structures dendritiques ou cellulaires se développent. En fin d'expérience, la hauteur de la zone liquide qui reçoit la chaleur par rayonnement diminue, la température moyenne du liquide et le gradient thermique diminuent, la vitesse de solidification augmente. On peut ainsi franchir une limite d'instabilité du front de solidification.

c) Autres caractéristiques

Régulation de température : le four à résistance de SiC est alimenté par l'intermédiaire d'un autotransformateur. Près de l'enroulement, un thermocouple PtRh 6 % - PtRh 30 % est relié à un régulateur Pyrectron à action modulée qui agit sur un rhéostat placé sur le circuit primaire du transformateur. Ce système de régulation "tout ou presque

tout" assure une température constante à mieux que 2 degrés, sur des périodes de fonctionnement de plusieurs jours. Un thermocouple de mesure placé dans l'enceinte permet de vérifier la constance de la température au niveau de l'échantillon.

Atmosphère de travail : l'appareillage peut fonctionner sous vide secondaire. On atteint 10^{-5} torr au sommet du montage. Cependant, les systèmes étudiés ont une pression de vapeur trop élevée à l'état liquide pour qu'on puisse travailler sous vide. Un circuit de gaz permet d'introduire dans l'enceinte de l'argon purifié par passage dans deux colonnes de desséchants (amiante sodée et $MgClO_4$) puis sur des copeaux de Zr + Ti portés à $900^{\circ}C$.

4. Processus expérimental

Les barreaux d'alliage sont nettoyés et séchés après élaboration, puis introduits dans le tube d'alumine de diamètre intérieur 10 mm et de longueur 250 mm environ qui joue le rôle de creuset. L'ensemble est monté sur la canne support refroidie et introduit dans le sas, isolé du four. Après avoir maintenu pendant 1 heure environ un vide secondaire dans le sas, l'argon y est admis et le sas est mis en communication avec l'enceinte du four. L'échantillon est monté lentement dans le four chaud, jusqu'à ce qu'il soit fondu à 1 cm de sa base. Il reste donc toujours un culot d'alliage solide à partir duquel la solidification progresse, la totalité de l'alliage au-dessus du front de solidification étant à l'état liquide. L'échantillon est maintenu en position dans le four pendant plusieurs heures afin que l'équilibre thermique s'établisse. Après solidification à la vitesse choisie, l'échantillon est descendu dans le sas où il est refroidi dans le courant d'argon. L'enceinte du four est isolée à l'ouverture du sas pour sortir l'échantillon.

Le produit final se présente sous la forme d'un barreau de 10 mm de diamètre et de 15 cm de hauteur.

III - METHODES D'OBSERVATION

1. Métallographie optique

Après polissage mécanique jusqu'à la pâte diamant 1 micron, les échantillons sont attaqués chimiquement avec l'un des bains suivants :

- A) 30 cc HCl , 10 cc HNO_3 , $CuCl_2$ à saturation, 30 cc glycérine,
- B) 63 cc H_2O , 2 cc HF , 35 cc HNO_3 ,

C) Acide lactique 60 cc, 20 cc HNO_3 , 10 cc HCl .

Le bain A attaque préférentiellement la phase à base de nickel et n'a aucune action sur NiMo ni sur Ni_3Nb . Il permet d'obtenir un bon contraste et d'observer facilement les structures eutectiques de solidification. Les meilleurs résultats ont été obtenus en frottant la surface de l'échantillon pendant 20 s environ avec un coton imbibé.

Le bain B révèle la structure de Ni_3Nb . Une immersion de 20 s environ avec une agitation faible de temps en temps est suffisante. Pour mettre en évidence la structure du nickel, nous avons utilisé le bain C. Le plus souvent d'ailleurs, pour observer en particulier les structures de déformation de $\text{Ni-Ni}_3\text{Nb}$, nous avons été amenés à superposer les deux attaques B et C.

2. Radiocristallographie par R.X.

Les barreaux de $\text{Ni-Ni}_3\text{Nb}$ utilisés pour cette étude ont été solidifiés unidirectionnellement à 6 mm/h sous un gradient estimé à 60 deg/cm. Les échantillons destinés à l'analyse sont prélevés au centre des barreaux où nous sommes assurés d'une croissance régulière.

Dans une première étape, nous avons pu déterminer les directions de croissance des deux phases à l'aide d'un diffractomètre θ -2 θ , en analysant successivement une face perpendiculaire à la direction de solidification et une face parallèle à cette direction. On obtient ainsi un renforcement significatif de chacune des raies de Ni et de Ni_3Nb correspondant aux plans réticulaires perpendiculaires à la direction de solidification, si on analyse une coupe transversale. Inversement, il y a extinction quasi-complète des mêmes raies quand on analyse une coupe longitudinale.

L'analyse de texture permet de confirmer le résultat quand le faisceau de R.X. frappe une coupe transversale. On doit trouver que les pôles des raies détectées au goniomètre se placent au centre de la projection stéréographique et coïncident en première approximation avec l'axe du barreau.

L'analyse de texture permet aussi dans les cas simples de déterminer la nature de l'accrolement des deux phases. Nous avons travaillé avec le rayonnement Mo K_α et analysé les raies (220) et (111) du nickel et (200) et (201) de Ni_3Nb . Nous avons choisi d'analyser la raie (201) de Ni_3Nb parce qu'il s'agit d'une raie intense ($I/I_0 = 35$) et que le plan (201) a un angle de Bragg pour la raie Mo K_α assez éloigné d'un angle de Bragg du nickel, ce qui évite la superposition des deux clichés. Les cristaux eutectiques de ce système sont assez petits et le faisceau X en analyse environ une dizaine d'orientations quelconques les uns par rapport aux autres (mais en première approximation tous parallèles à la direction de solidification). Il faut donc, à partir des clichés, rétablir l'origine de chaque pôle et repérer chaque grain. Il est important de remarquer que

cette technique ne permet pas d'affirmer le parallélisme entre l'interface solide-solide et les plans réticulaires parallèles de chacune des phases, puisqu'on ne dispose pas de moyen géométrique de repérage de la position de l'interface sur la figure des pôles.

Le dispositif mis au point par Kraft (27) pour l'étude des relations d'orientation des systèmes eutectiques permet au contraire d'obtenir la relation complète d'accolement. Un microscope, monté sur une caméra de précession de Burgers travaillant en réflexion, repère l'orientation géométrique des interfaces. En l'absence d'un tel appareil, nous perdons vraisemblablement un certain nombre d'informations.

3. Microscopie électronique par transmission

Les échantillons destinés à l'observation en microscopie électronique par transmission sont découpés sous forme d'une pastille de 1 mm d'épaisseur puis polis mécaniquement et chimiquement jusqu'à une épaisseur de 1/10 mm environ.

L'aminçissement final est effectué soit dans un bain acétochromique sous 14 V (chapitre II), soit dans un mélange à 10 % d'acide perchlorique et 90 % d'éthanol à 0°C sous 13 V (chapitre III), par la méthode de la fenêtre.

L'appareil utilisé est un microscope Philips EM 300 travaillant sous 100 kV, équipé d'une platine goniométrique.

4. Microscopie électronique à balayage

Pour dissoudre la matrice de nickel et dégager la seconde phase, nous avons utilisé un bain contenant 30 cc HCl et 10 cc HNO₃. La dissolution de la matrice est rapide et la seconde phase n'est pas attaquée. Il faut 10 minutes environ pour dissoudre une épaisseur de 6 à 7 μ m. On peut diluer la solution pour obtenir une réaction plus lente, ce qui diminue les risques de perturber la phase dégagée.

L'appareil utilisé est un Stéréoscan "Cambridge".

IV - ESSAIS MECANIQUES

1. Traction

Les essais de traction rapide ont été effectués sur machine Instron. Les éprouvettes sont prélevées longitudinalement dans les barreaux solidifiés. Dans tous nos essais, la direction de traction est ainsi parallèle à l'axe de solidification. Le schéma de l'éprouvette est indiqué à la figure A-4.

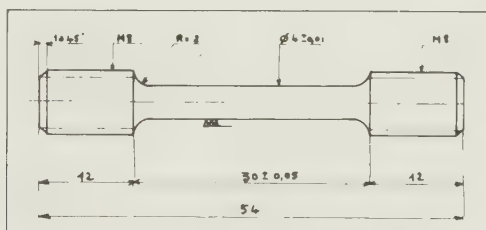


FIG. A-4 : Schéma des éprouvettes de traction

On pourra constater qu'il n'est pas très exactement conforme à la norme française pour laquelle $l_0 = 30$ mm pour une éprouvette de diamètre 4 mm. Nous avons quelque peu triché pour pouvoir obtenir deux éprouvettes de longueur totale 54 mm chacune dans un même barreau, compte-tenu des chutes des deux extrémités du barreau où la structure est peu régulière. Les courbes de traction sont donc interprétées avec une longueur initiale $l_0 = 27$ mm.

La résistance à l'oxydation des matériaux testés étant très médiocre, les essais ont été effectués sous un courant dynamique d'argon. Deux thermocouples attachés au fût de l'éprouvette permettent de contrôler et de mesurer la température. L'écart entre les indications des deux thermocouples n'a jamais été supérieur à 2°C , le four utilisé pour porter l'éprouvette à température étant lui-même régulé à $\pm 2^\circ\text{C}$.

2. Fluage - rupture

Les essais de fluage - rupture ont été effectués par le Laboratoire de recherches de la S.N.E.C.M.A. dans une machine fonctionnant à charge constante. Ils ont été faits sous vide de 10^{-5} torr. On trouvera à la figure A-5 le schéma des éprouvettes utilisées.

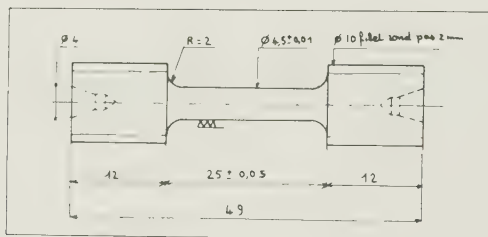


FIG. A-5 : Schéma des éprouvettes de
fluage - rupture

BIBLIOGRAPHIE

-oOo-

- 1) W.W. WEBB, W.D. FORGENG, *Acta Met.*, 6, 462, (1958)
"Mechanical behavior of microcrystals"
- 2) G.A. CHADWICK, *Progress in Materials Science*, 12 (2), (1963)
"Eutectic alloy solidification"
- 3) G. TAMMANN, A.A. BOTSCHWAR, *Z. Anorg. Chem.*, 157, 27, (1926)
- 4) L.M. HOGAN, *J. Australian Inst. Met.*, 9, 228, (1964)
- 5) B. CHALMERS, *"Principles of solidification"*, J. Wiley, N.Y., (1964)
- 6) W.W. MULLINS, R.F. SEKERKA, *J. Appl. Phys.*, 35, 444, (1964)
- 7) F.R. MOLLARD, M.C. FLEMINGS, *Trans. AIME*, 239, 1526-1534, (1967)
"Growth of composites from the melt"
- 8) H.E. CLINE, *Trans. AIME*, 242, 1613, (1968)
"Theory of the lamellar-dendritic transition in eutectic alloys"
- 9) R. RACEK, *Communication privée* (1969)
- 10) H.E. CLINE, J.D. LIVINGSTONE, *Trans. AIME*, 245, 1987, (1969)
"High speed directional solidification of Sn-Pb eutectic alloy"
- 11) W.A. TILLER - ASM - *"Liquid metals and solidification"*, Cleveland Ohio, 276, (1958)
- 12) K.A. JACKSON, J.D. HUNT, *Trans. AIME*, 236, 1129, (1966)
"Lamellar and rod eutectic growth"
- 13) G. LESOULT - D.E.A. Nancy, (1967)
- 14) G. LESOULT, M. TURPIN, *Mém. Sc. Rev. Mét.*, 66, 619, (1969)
"Etude théorique sur la croissance des eutectiques lamellaires"
- 15) J.P. CHILTON, W.C. WINEGARD, *J. Inst. Met.*, 89, 162, (1960)
- 16) D.J.S. COOKSEY, D. MUNSON, W.P. WILKINSON, A. HELLAWELL, *Phil. Mag.*, 10, 745, (1964)

- 17) G.A. CHADWICK, *J. Inst. of Met.*, 91, 169, (1963)
"Solidification of the Al-Al₂Cu eutectic alloy"
- 18) R.W. KRAFT, D.L. ALBRIGHT, *Trans. AIME*, 221, 95, (1961)
- 19) R.W. KRAFT, *J. of Met.*, 18, 192, (1966)
"Controlled eutectics"
- 20) I.G. DAVIES, A. HELLAWELL, *Phil. Mag.*, 19, 1285, (1969)
"The structures of directionally frozen Al-Al₂Cu eutectic alloy"
- 21) D. JAFFREY, G.A. CHADWICK, *Trans. AIME*, 245, 2435 (1969)
"The lamellar to fibrous transition and orientation relationships in the Sn-Zn and Al-Al₂Ni eutectic systems"
- 22) R.W. KRAFT, F.D. LEMKEY, F.D. GEORGE, *Trans. AIME*, 224, 137, (1962)
"Quantitative metallographic analysis of linear features in anisotropic structure ; substructure of lamellar eutectic alloys"
- 23) HOPKINS, R.W. KRAFT, *Trans. AIME*, 233, 1526, (1965)
"A rapide technique of observation of three dimensional microstructure : application to analysis of fault structure of eutectic alloys"
- 24) R.W. KRAFT, D.L. ALBRIGHT, *Trans. AIME*, 224, 1116, (1962)
"Crystallographic substructure of lamellar Al-Al₂Cu eutectic"
- 25) J.E. GRUSLESKI, W.C. WINEGARD, *J. of Inst. of Met.*, 96, 301, (1968)
"The fault structure in lamellar eutectics"
- 26) J.L. WALTER, H.E. CLINE, E.F. KOCH, *Trans. AIME*, 249, 2073, (1969)
"Interface dislocations in directionally solidified Ni-Al-Cr eutectic"
- 27) R.W. KRAFT, *Trans. AIME*, 221, 704 (1961)
"Technique for determining orientation relationships and interfacial planes in polyphase alloys : application to controlled eutectic specimens"
- 28) R.W. KRAFT, *Trans. AIME*, 224, 65, (1962)
"Crystallography of equilibrium phase interfaces in Al-Al₂Cu eutectic alloys"
- 29) F.D. LEMKEY, R.W. HERTZBERG, J.A. FORD, *Trans. AIME*, 233, 334, (1965)
"The microstructure, crystallography and mechanical behavior of unidirectionally solidified Al-Al₂Ni eutectic"
- 30) G. LESOULT, *Communication privée*, (1968)
- 31) K.D. SHEFFLER, R.W. KRAFT, R.W. HERTZBERG, *Trans. AIME*, 245, 227, (1969)
"Microstructure and crystallography of the Ni-Ni₃Ti eutectic alloy"

- 32) E.R. THOMPSON, F.D. LEMKY, *Trans. ASM.*, 62, 140, (1969)
"Structure and properties of Ni_3Al (γ') eutectic alloys produced by unidirectional solidification"
- 33) G.C. WEATHERLY, *Met. Sci. J.*, 2, 25, (1968)
"An electron microscope investigation of the lamellar $Al-Al_2Cu$ eutectic"
- 34) R.W. HERTZBERG, R.W. KRAFT, *Trans. AIME*, 227, 580, (1963)
- 35) R.W. HERTZBERG, F.K. LEMKEY, J.A. FORD, *Trans. AIME*, 233, 342, (1965)
"Mechanical behavior of lamellar ($Al-Al_2Cu$) and whisker type ($Al-Al_3Ni$) unidirectionally solidified eutectic alloys"
- 36) A.S. YUE, F.W. CROSSMAN, A.E. VIDOZ, M.I. JACOBSON, *Trans. AIME*, 242, 2441, (1968)
"Controlled microstructures of $Al-Al_2Cu$ eutectic composites and their compressive properties"
- 37) F.W. CROSSMAN, A.S. YUE, A.E. VIDOZ, *Trans. AIME*, 245, 397, (1969)
"Tensile properties of unidirectionally solidified $Al-Al_2Cu$ eutectic composites"
- 38) A. KELLY, W.R. TYSON, "Fiber strengthened materials" in "High strength materials" Zackay Ed., 578, (1964)
- 39) F.D. GEORGE, J.A. FORD, M.J. SALKIND, United Aircraft presented at the ASTM Symposium on Metal-matrix composites (1967)
"The effect of fiber orientation on the tensile behavior of $Al-Al_3Ni$ whisker reinforced aluminium"
- 40) G.A. COOPER, *J. Mech. Phys. Solid.*, 14, (1966)
"Orientation effects in fibre reinforced metals"
- 41) P.W. JACKSON, D. CRACHLEY, *J. Mech. Phys. Solid.*, 14, (1966)
"The effect of fibre orientation on the tensile strength of fiber reinforced metals"
- 42) M.J. SALKIND, G. LEVERANT, F.D. GEORGE, *J. Inst. Met.*, 95, 549, (1967)
"Stability of eutectic composites stressed at elevated temperatures"
- 43) L.D. GRAHAM, R.W. KRAFT, *Trans. AIME*, 236, 94, (1966)
"Coarsening of eutectic microstructure at elevated temperatures"
- 44) K.D. SHEFFLER, R.W. HERTZBERG, R.W. KRAFT, *Trans. ASM.*, 62, 105, (1969)
"Elevated temperature mechanical properties and fracture behavior of a $Ni-Ni_3Ti$ eutectic alloy"
- 45) H.E. CLINE, *Trans. AIME*, 239, 1906, (1967)
"The mechanical properties of the $AlCo-Co$ eutectic"

- 46) R. KOSSOWSKI, W.C. JOHNSTON, B.J. SHAW, paper 68-9J7-ARPA-PL (1968)
Westinghouse Res. Lab.
"Mechanical properties of unidirectionally solidified Ni-Cr eutectic"
- 47) H. BIBRING, M. RABINOVITCH, G. SEIBEL, C. Rend. Acad. Sc., 268, 1666, (1969)
"Composites réfractaires à fibres réalisés par cristallisation orientée dans les systèmes Co-Cr-Ta-C et Ni-Cr-Ta-C"
- 48) R.T. QUINN, R.W. KRAFT, R.W. HERTZBERG, Trans. ASM., 62, 38, (1969)
"Structure and elevated temperature mechanical behavior of unidirectionally solidified Ni-Ni₃Nb eutectic alloy"
- 49) E.R. THOMPSON, Summary of the twelfth refractory composites working group meeting (1967)
"The structure and properties of the Ni-NiMo eutectic prepared by unidirectional solidification"
- 50) M.J. SALKIND, F.D. LEMKEY in "Crystal growth" proceedings of an International Conference on Crystal Growth - Boston, 171, (1966)
"The growth and properties of carbide whisker reinforced refractory metals from the melt"
- 51) I.I. KORNILOV, A. Ya. SHINAYEV, Ye. N. PYLAYEV, Russ. Met., 5, 67, (1965)
"Creep of some intermetallic compounds"
- 52) M. HANSEN, "Constitution of binary alloys" McGraw-Hill N.Y. (1958)
R.P. ELLIOTT, "Constitution of binary alloys" - First supplement McGraw-Hill N.Y. (1965)
F.A. SHUNK, "Constitution of binary alloys" - Second supplement McGraw-Hill N.Y. (1969)
- 53) I.J. DUERDEN, W. HUME-ROTHERY, J. Less Common Metals, 7, 381, (1966)
"The equilibrium diagram of the system niobium-nickel"
- 54) B.L. LUX, W. KURZ, *Communication privée*
- 55) *Communication privée*
- 56) J.C. RUTH, Thèse Nancy, (1969)
- 57) A. ROYER, M. GANTOIS, *Communication aux Journées d'Automne*, (1969)
- 58) P.B. HIRSCH, A. HOWIE, R.B. NICHOLSON, D.W. PASHLEY, M.J. WHELAN, "Electron Microscopy of thin crystals", Butterworths, (1965)

- 59) R. RACEK, *Communication privée*
- 60) J.E. JESSE, *Communication au "Colloque Solidification", Villard-de-Lans, Janv. 1970*
- 61) R.S. MINTS, G.F. BELAYEVA, Ju.S. MALKOV, *Dokl. Akad. Nauk. URSS*, 143, 871, (1962)
Proc. Acad. Sci. URSS, 143, 281, (1962)
- 62) S. ARAJS, H. CHESSIN, R.V. COLVIN, *Phys. St. Sol.*, 3, 2337, (1963)
- 63) KAUFMAN, PALTY, *Trans. AIME*, 221, 1253, (1961)
- 64) G.C. WEATHERLY, R.B. NICHOLSON, *Phil. Mag.*, 17, 801, (1968)
"An electron microscope investigation of the interfacial structure of semi coherent precipitates"
- 65) D.R. SPALDING, R.E. VILLAGRAVA, G.A. CHADWICK, *Phil. Mag.*, 20, 471, (1969)
"A study of copper distribution in lamellar Al-CuAl₂ eutectics using an energy analysing electron microscope"
- 66) H.I. AARONSON, R.R. KINSMAN, C. LAIRD, *to appear in ASM Seminar Book : Phase transformations (1969) "Mechanisms of diffusional growth of precipitate crystals"*
- 67) R.E.W. CASSELTON, W. HUME-ROTHERY, *J. Less Common Met.*, 7, 212, (1964)
"The equilibrium diagram of the system molybdenum-nickel"
- 68) J.E. GRUSLESKI, W.C. WINEGARD, *Trans. AIME*, 242, 1785, (1968)
"The cellular structure of the Sn-Cd eutectic"
- 69) L.D. GRAHAM, *"Study of factors affecting the thermally activated agglomeration of eutectic microstructures"* PhD. Dissertation Lehigh University, (1965)
- 70) Ye.M. SAVITSKIY, Ch.V. KOPETSKIY, Ye.P. ARSKAYA, *Russ. Met.*, 6, 85, (1964)
"The effect of temperature on the plastic deformation and mechanical properties of some intermetallic compounds"
- 71) B. JAOUŁ, *"Etude de la plasticité et applications aux métaux"*, Dunod, (1965)
- 72) A. GUIMIER, J.L. STRUDEL, *C.R. Acad. Sc. Paris*, 269, 628, (1969)
"Déformation à chaud par maclage et défauts d'empilement dans un superalliage à base de nickel"

- 73) R.E. JESSE, *J. of Crystal Growth*, 5, 132, (1969)
"The Soret effect and the solidification of binary single and two phase systems"
- 74) S.M. COPLEY, Z.H. KEAR, *Trans. AIME*, 239, 977, (1967)
"Temperature and orientation dependence of the flow stress in off-stoichiometric Ni_3Al (γ') phase"

Nom de l'Étudiant : ANNARUMMA Pierre

Nature de la thèse : DOCTORAT-ES-SCIENCES

Titre de la thèse : STRUCTURES ET PROPRIETES MECANQUES DE
DEUX EUTECTIQUES LAMELLAIRES A BASE DE
NICKEL : Ni-Ni₃Nb et Ni-NiMo.

Vu, Approuvé

et Permís d'Imprimer

Nancy, 1e 3 Mars 1970

Le Doyen,



A handwritten signature in dark ink, consisting of a large, stylized 'J' followed by a horizontal line and a small flourish.

J. AUBRY

Cet exemplaire est imprimé
à des fins particulières et ne
peut en aucun cas être vendu.

Achevé d'imprimer le 10 Mars 1970
à l'Atelier de Documentation Universitaire
3, Rue Sellier — NANCY —

Dépôt légal N° 625 Ecole des Mines Editeur
1er trimestre 1970

